UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
JAN 17 '52

BAND 124 NOVEMBER 1951 HEFT 2

# KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den
**KOLLOID-BEIHEFTEN**

Herausgegeben von
**LOTHAR HOCK** MARBURG/LAHN
**F. HORST MÜLLER** MARBURG/LAHN
Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

## INHALT

*Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich (Schweiz)*

Deuel, H. und J. Solms, Über die Elektrolytkoagulation von wasserlöslichen Polysacchariden und anderen Hochpolymeren . . . . 65

*Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Allahabad, Allahabad (India)*

Tewari, S. N. und S. Ghosh, Untersuchungen über hydratisiertes Aluminiumoxyd [Teil I. Fällung des hydratisierten Oxydes unter verschiedenen Bedingungen durch Alkalilösungen] . 69

*Aus der Abteilung für Mineral-Industrie des Pennsylvania State College und der Abteilung für Kolloidchemie des Massachusetts Institutes für Technologie und des Worcester Polytechnic Institutes (Cambridge, Mass., USA.)*

Weyl, W. A. und E. A. Hauser, Bildung und Struktur von Silikagel (mit 1 Abb.) . . . . 72

*Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln*

Jürgen-Lohmann, L. Teilchengröße und Grenzflächenerscheinungen in Emulsionen [II. Abhängigkeit der Tröpfchenradien von der Emulgatorkonzentration und der Grenzflächenspannung] (mit 5 Abb.) . . . . . 77

*Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz (Österreich)*

Porod, G., Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen [I. Teil] (mit 13 Abb.) . . . . . 83

**Wissenschaftliche Kurzberichte**

Auerbach, R. (Neumünster in Holstein) Über den Binnendruck der Atomkerne (mit 3 Abb.) 115

Wenderoth, H. (Rudolstadt) Mechanismus der Kaltverstreckung von Polyamiden. Polyurethanen und Polyestern . . . . . 116

**Bücherbesprechungen** . . . . . 117

**Referate** . . . . . 120

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

## Mitarbeiter-Bedingungen:

**Manuskripte** werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

**Abbildungen** müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

**Wissenschaftliche Kurzberichte**, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Auch eine photomechanische Wiedergabe ist nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlags gestattet.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

**Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.**

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

## Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 124 November 1951 Heft 2

*Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich*

# Über die Elektrolytkoagulation von wasserlöslichen Polysacchariden und anderen Hochpolymeren

*Von H. Deuel und J. Solms*

(Eingegangen am 20. September 1951)

Polysaccharide und andere Hochpolymere können aus wässrigen Lösungen durch anorganische und organische Verbindungen, vor allem Elektrolyte, geflockt werden. Die Flockungsreaktionen sind abhängig von der Konstitution des Koagulationsmittels (z. B. Schulze-Hardysche Wertigkeitsregel, Hofmeistersche Ionenreihen (1)) und der Konstitution des Hochpolymeren. Die Koagulationsempfindlichkeit des Hochpolymeren nimmt mit steigendem Polymerisationsgrad zu (2). Lineare Polymere sind leichter flockbar als verzweigte (3). Polare Gruppen können die Bildung unlöslicher Komplexverbindungen bewirken (z. B. Kupfer- und Borkomplexe mit cis-ständigen Hydroxylgruppen von Polysacchariden (4)). Auch die Anzahl (Äquivalentgewicht), Art (z. B. Sulfat-, Carboxyl-, Phosphatgruppen) und Verteilung dissoziationsfähiger Gruppen ist von Einfluß (5). Seitengruppen (z. B. Methoxyl- und Azetylgruppen) beeinflussen das Koagulationsverhalten durch Abdeckung funktioneller Gruppen, Änderung der Gestalt der Fadenmolekel und Änderung der zwischenmolekularen Kräfte (6).

Flockungsreaktionen mit Elektrolyten (7) und organischen Lösungsmitteln (8) wurden häufig für den Nachweis einzelner hochpolymerer Verbindungen herangezogen; doch sind uns keine umfassenderen Untersuchungen bekannt.

Im folgenden wird die Koagulation in Wasser gelöster pflanzlicher Polysaccharide und einiger Eiweiße und synthetischer Hochpolymerer durch anorganische und organische Elektrolyte quantitativ untersucht.

In Tab. 1 sind die verwendeten hochpolymeren Verbindungen (9) kurz charakterisiert. Sie wurden zum größten Teil selbst extrahiert und gereinigt. Die Viskosität, ausgedrückt als $\eta_{spez.}$, wurde an 2proz. Lösungen in 0,05-n. NaCl in einem Ostwald-Viskosimeter gemessen.

Die Koagulierbarkeit der einzelnen Hochpolymeren ist in Tab. 2 dargestellt.

Die Koagulationsversuche wurden, je nach Viskosität der Untersuchungslösung, an 0,1-, 0,5- oder 1,0-proz. wäßrigen Lösungen der hochpolymeren Verbindungen ausgeführt. In Reagensgläsern wurden je 2 $cm^3$ Lösung mit 2 $cm^3$ Koagulatorlösung versetzt. Das Verhalten der Mischung wurde nach 10 Minuten beobachtet. Zur Ermittlung der zur Flockung nötigen Menge Koagulationsmittel wurden die Koagulatorlösungen bis zu 10000-facher Verdünnung angewendet. Es wurden mehr als 10000 einzelne Flockungsreaktionen durchgeführt. Der verschiedene Habitus der Niederschläge wurde nicht vermerkt. Die koagulierende Wirkung von Kasein wurde nur qualitativ ermittelt.— Die Werte von Tabelle 2 geben die minimale zur Flockung nötige Menge Koagulationsmittel in Milliäq. (resp. in g) pro g hochpolymerer Verbindung an. Das Zeichen — bedeutet, daß keine Flockung eingetreten ist. Die hinter den Koagulationsmitteln in Klammern angegebenen Werte entsprechen den höchsten Konzentrationen der Koagulatorlösungen, die verwendet wurden.

Verbindungen wie Coffein, Hexamethylentetramin, Triäthanolamin, Theobromin, Alanin, Phlorogluzin, Malachitgrün und Phenylendiamin zeigten keine flockende Wirkung und wurden daher nicht in Tab. 2 aufgeführt. Basisches Bleiazetat, daß alle untersuchten Hochpolymeren ausflockte, wurde ebenfalls nicht aufgeführt.

Es zeigte sich, daß die Koagulationsempfindlichkeit der Hochpolymeren mit sinkender Konzentration im allgemeinen sehr stark abnimmt. Bei höheren Konzentrationen als denen der Tabelle 2 flockt z. B. nicht nur Carubin mit Borax, sondern es koagulieren auch Lupinengalaktan, Hefe-, Salep- und Konjakumannan, Trigonellaschleim, Tamarindenschleim usw.

Aus Tab. 2 geht hervor, daß meist Verbindungen, die keine dissoziationsfähigen Gruppen enthalten (z. B. Stärke und Inulin), ein sehr geringes Koagulationsvermögen aufweisen. Bei Verbindungen mit dissoziationsfähigen Gruppen kann im allgemeinen mit sinkendem Äquivalentgewicht eine zunehmende Koagulationsempfindlichkeit beobachtet werden. So sind z. B. Na-Pektat, Na-Alginat und Na-Polyakrylat überaus koagulationsempfindlich. Doch ist bemerkens-

## Tabelle 1

### Konstitution und Charakterisierung der für die Koagulationsversuche verwendeten hochpolymeren Verbindungen

| | D—Glukose | D—Galaktose | D—Mannose | D—Fruktose | L—Fukose | L—Rhamnose | D—Xylose | L—Arabinose | D—Glukuronsäure | D—Galakturonsäure | D—Mannuronsäure | Anmerkungen: ○ = unverzweigt, + = verzweigt | Äqu.-gew. | $\eta$ spez. | Literatur |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Stärke | + | | | | | | | | | | | Amylose $\alpha$-1-4′, ○, Amylopektin $\alpha$-1-4′, -$\alpha$-1-6′, + | — | 0,07 | (10) |
| Dextrin | + | | | | | | | | | | | kleineres Mol.-gewicht als Stärke | — | 0,09 | (10) |
| Lichenin (aus Cetraria islandica) | + | | | | | | | | | | | $\beta$-1-4′ und $\alpha$-1-3′, ○, wenig Äther-$OCH_3$ | — | 0,44 | (11) |
| Lupinengalaktan (aus Samen von Lupinus albus) | | + | | | | | | | | | | $\beta$-1-4′, ○ | — | 0,37 | (12) |
| Inulin | | | | + | | | | | | | | $\beta$-1-2′ | — | 0,07 | (13) |
| Hefemannan | | | + | | | | | | | | | 1-2′, 1-3′, 1-6′, + | — | 0,10 | (14) |
| Salepmannan (aus Knolle von Orchis morio) | | | + | | | | | | | | | 1-4′, Azetyl, ○ | — | 0,32 | (15) |
| Carubin (aus Endosperm von Ceratonia siliqua) | | + | + | | | | | | | | | Polymannosekette (1-4′) mit Galaktosezseitenästen (1-6′) | — | 3,60 | (16) |
| Trigonellaschleim (aus Samen von Trigonella foenum graecum) | | + | + | | | | | | | | | | — | 0,75 | (17) |
| Konjakumannan (aus Knolle von Amorphophallus Konjak) | + | | + | | | | | | | | | 1-6′, 1-4′, ○ | — | 1,23 | (18) |
| Tamarindenschleim (aus Endosperm von Tamarindus indica) | + | + | | | | | + | | | | | | — | 1,69 | (19) |
| Malvenschleim (aus Blatt von Malva silvestris und neglecta) | | | | | | | | | | | | Konstitution unbekannt | — | 0,06 | (20) |
| Althaeablattschleim (aus Blatt von Althaea officinalis) | | | | | | | | | | | | Konstituition unbekannt | — | 0,10 | (20) |
| Althaeawurzelschleim (aus Wurzel von Althaea officinalis) | + | + | | | | | + ? | | | | | | — | 0,75 | (21) |
| Kirschgummi (aus Prunus avium) | | + | + | | | | + | + | + | | | 1-3′, 1-4′, + | 1600 | 0,08 | (22) |
| Tragant (aus Astragalus sp.) | | + | | | + | | + | + | | + | | Gemisch aus neutralem und saurem Polysaccharid, + | 1300 | 2,55 | (23) |
| Gummi arabicum (aus Acacia sp.) | | + | | | | + | | + | + | | | + | 1150 | 0,08 | (24) |
| Quittenschleim (aus Samen von Cydonia vulgaris) | | | | | | | + | + | | | | ferner Uronsäure, Methoxyuronsäure | 650 | 2,20 | (25) |
| Flohsamenschleim (aus Samen von Plantago ovata) | | | | | | + | + | + | | + | | | ? | 3,40 | (26) |
| Flohsamenschleim (aus Samen von Plantago psyllium) | | | | | | + | + | + | | + | | | 3000 | 4,70 | (27) |
| Flohsamenschleim (aus Samen von Plantago arenaria) | | + | | | | | + | + | | + | | | 1930 | 0,20 | (28) |
| Leinsamenschleim (aus Samen von Linum usitatissimum) | | + | | | | + | + | | | + | | ferner L-Galaktose | 400 | 6,28 | (29) |
| Agar-Agar | | + | | | | | | | | | | ferner L-Galaktose, 1-3′; an $C_6$ teils -$OSO_3H$ | 2650 | 1,32 | (30) |
| Carraghen (aus Chondrus crispus) | + | + | | | | | | | | | | 1-3′, an $C_4$ teils -$OSO_3H$, ferner Ketosen | 280 | 1,30 | (31) |
| Na-Alginat | | | | | | | | | | | + | $\beta$-1-4′, ○ | 176 | 0,23 | (32) |
| Na-Pektat | | | | | | | | | | + | | $\alpha$-1-4′, ○ | 176 | 0,26 | (33) |
| Na-Pektinat | | | | | | | | | | + | | $\alpha$-1-4′, noch Estermethoxyl | 750 | 0,30 | (33) |
| Polyäthylenoxyd | | | | | | | | | | | | $-(CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)_n-$ | — | 0,08 | (34) |
| Polyvinylalkohol | | | | | | | | | | | | $-(CHOH \cdot CH_2)_n-$ mit Azetylgruppen | — | 0,17 | (34) |
| Methylzellulose | + | | | | | | | | | | | aus Zellulose, mit Äther-$OCH_3$ | — | 0,54 | (35) |
| Carboxymethylzellulose (Na-Salz) | + | | | | | | | | | | | aus Zellulose, mit $-OCH_2 \cdot COONa$ | 350 | 2,55 | (35) |
| Oxyzellulose (Na-Salz) | | | | | | | | | + | | | aus Zellulose, oxydiert mit $NO_2$ | 210 | 0,20 | (35) |
| Na-Polyacrylat | | | | | | | | | | | | $-(CH_2 \cdot \underset{\displaystyle COOH}{\underset{\vert}{CH}})_n-$ | 72 | 4,70 | (34) |
| Na-Polymethacrylat | | | | | | | | | | | | $-\left(CH_2 \cdot \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}}}\right)_n-$ | 86 | 5,10 | (34) |

## Tabelle 2

### Elektrolytkoagulation von wasserlöslichen Polysacchariden und anderen Hochpolymeren

| | | Salzsäure (1,0-n.) | Trichloressigsäure (0,5-n.) | Pikrinsäure (0,05-n.) | Gerbsäure (9,0 proz.) | Kalilauge (1,0-n.) | Kaliumchlorid (1,0-n.) | Methylenblau (0,05-n.) | Desogen „Geigy“ (0,1-n.) | Schwefelsäure (4,0-n.) | Berylliumnitrat (2,0-n.) | Magnesiumchlorid (1,0-n.) | Kalziumchlorid (1,0-n.) | Kupfersulfat (1,0-n.) | Fehling (0,28-n.) | Bariumchlorid (2,0-n.) | Bleiazetat (1,0-n.) | Borax (0,25-n.) | Mercurinitrat (0,2-n.) | Benzidinhydrochlorid (0,018-n.) | Ferrichlorid (0,6-n.) | Phosphorwolframsäure (2,2 proz.) | Ruthenium-rot (0,03-n.) | Thoriumnitrat (1,0-n.) | Hexolnitrat (0,095-n.) | Jod (1,27 proz.) mit Kaliumjodid | Kasein |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Stärke | 1 % | — | 50 | — | 0,85 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,26 | — |
| Dextrin | 1 % | — | — | — | 1,70 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | + |
| Lichenin | 0,5 % | — | — | — | 3,40 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,44 | — | — | — | — | — |
| Lupinengalaktan | 0,5 % | — | 100 | 10,0 | 1,7 | — | — | — | 20,0 | 800 | 400 | — | — | 2,00 | — | — | 2,00 | — | 4,00 | 3,60 | — | 0,004 | 1,20 | — | — | — | — |
| Inulin | 0,5 % | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,80 | 2,00 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Hefemannan | 1 % | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 5,60 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Salepmannan | 0,5 % | — | — | — | 0,17 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,56 | — | 20,0 | — | — | — | — | 0,044 | — | — | — | — | — |
| Carubin | 0,5 % | — | — | — | 1,70 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,112 | — | 20,0 | 50,0 | — | — | — | 0,44 | — | — | — | — | — |
| Trigonellaschleim | 0,5 % | — | — | — | 1,70 | — | — | — | 2,00 | — | — | — | — | — | 5,60 | — | — | — | 40,0 | — | — | 0,44 | — | — | — | — | — |
| Konjakumannan | 0,5 % | — | — | — | 1,70 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 5,60 | — | — | — | — | — | — | 0,088 | — | — | — | 2,52 | — |
| Tamarindenschleim | 0,5 % | — | — | — | 1,70 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,112 | — | — | — | — | — | — | 0,44 | — | — | — | 0,54 | — |
| Malvenschleim | 0,5 % | — | — | — | — | — | — | — | 0,20 | — | — | — | — | — | — | 400 | 200 | — | — | — | — | — | 6,00 | 200 | — | — | + |
| Althaeablattschleim | 0,5 % | — | — | — | — | — | — | 1,00 | 0,02 | — | — | — | — | 20,0 | — | 400 | 2,00 | — | 0,40 | — | 12,0 | — | 1,20 | 0,40 | 0,019 | — | — |
| Althaeawurzelschleim | 0,5 % | — | — | — | — | — | — | 1,00 | 0,40 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 3,60 | — | 4,44 | 6,00 | 20,0 | 1,90 | — | — |
| Kirschgummi | 0,5 % | — | — | — | — | — | — | — | 0 20 | — | — | — | — | — | — | — | 2,00 | — | — | — | — | 4,44 | 6,00 | — | 1,90 | — | — |
| Tragant | 0,5 % | — | — | — | — | — | — | — | 0,04 | — | — | — | — | 4,00 | — | — | 2,00 | — | — | — | — | 0,88 | 6,00 | — | 0,038 | — | — |
| Gummi arabicum | 1 % | — | — | — | — | — | — | — | 1,00 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 3,00 | — | 0,95 | — | — |
| Quittenschleim | 0,1 % | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 85,0 | — | — | 0,50 | 0,10 | 0,80 | 200 | — | — | 10,0 | — | — | 10,0 | — | 0,002 | 18,0 | 1,20 | 0,044 | 30,0 | 0,01 | 0,095 | — | — |
| Schleim v. Plantago ovata | 0,1 % | — | — | — | 85,0 | — | — | — | 100 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Schleim v. Plantago psyllium | 0,1 % | — | — | — | 8,50 | — | — | — | 100 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 22,2 | — | — | — | — | — |
| Schleim v. Plantago arenaria | 1 % | — | — | — | 0,85 | — | — | — | 0,10 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2,22 | — | — | — | — | + |
| Leinsamenschleim | 0,1 % | — | — | — | — | — | — | — | 20,0 | — | — | — | — | — | — | — | 200 | — | — | — | — | 22,2 | — | — | — | — | + |
| Agar-Agar | 0,1 % | — | — | — | 1,70 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2,22 | — | — | — | — | — |
| Carraghen | 0,5 % | — | — | — | — | 200 | 40,0 | 1,00 | 0,04 | — | — | — | — | — | — | 400 | — | — | — | 3,60 | 2,40 | 4,44 | 0,60 | 2,00 | 1,90 | — | — |
| Na-Alginat | 0,5 % | 20,0 | 10,0 | — | — | — | — | 10,0 | 0,20 | 16,0 | 8,00 | — | 4,00 | 2,00 | — | 4,00 | 2,00 | — | 0 80 | 3,60 | 2,40 | 0,44 | 6,00 | 2,00 | 0.38 | — | + |
| Na-Pektat | 0,5 % | 20,0 | 10,0 | — | — | 200 | 200 | 2,00 | 0,20 | 16,0 | 0,80 | 20,0 | 2,00 | 2,00 | 56,0 | 4,00 | 200 | — | 0 40 | 0,04 | 1,20 | 0,44 | 6,00 | 2,00 | 1,90 | — | — |
| Na-Pektinat | 0,5 % | — | — | — | — | 200 | — | — | 0,40 | — | — | — | — | 0,20 | 56,0 | 4,00 | 0,20 | — | 0,40 | — | 2,40 | 0,44 | 6,00 | 2,00 | 0,19 | — | + |
| Gelatine | 0,1 % | — | — | 10,0 | 0,( 09 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,44 | — | — | — | — | — |
| Kasein | 0,5 % | — | 20,0 | 2,00 | 0,017 | — | — | — | 0,04 | 800 | 0,40 | — | — | 0,40 | — | — | — | — | 0,04 | 0,72 | — | 0,0004 | 6,00 | — | — | — | — |
| Polyäthylenoxyd | 0,5 % | — | — | — | 0,003 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,44 | — | — | — | 0,025 | — |
| Polyvinylalkohol | 1 % | — | — | — | 0,17 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 28,0 | — | — | — | — | — | — | 2,22 | — | — | — | — | — |
| Methylzellulose | 0,5 % | — | — | — | 0,17 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,40 | 4,00 | — | — | 3,60 | — | 0,44 | — | — | — | 2,52 | — |
| Carboxymethylzellulose (Na-Salz) | 0,5 % | 200 | — | — | 3,40 | — | — | 1,00 | 0,02 | 16,0 | — | — | — | 0,20 | — | 40,0 | 0,02 | — | 0,04 | — | 0,024 | 0,088 | 6,00 | 0,20 | 0,19 | — | — |
| Oxyzellulose (Na-Salz) | 0,5 % | 20,0 | — | — | — | — | — | 10,0 | 0,20 | 80,0 | — | — | — | 4,00 | — | 4,00 | 4,00 | — | 0,40 | 3,60 | 12,0 | 0,08 | 6,00 | 2,00 | 1,90 | — | — |
| Na-Polyacrylat | 0 5 % | — | — | — | — | — | — | 1,00 | 0,20 | 80,0 | — | 20,0 | 4,00 | 20,0 | — | 8,00 | 2,00 | — | 0,80 | 3,60 | 12,0 | 0,04 | — | 0,40 | 0,19 | — | — |
| Na-Polymethacrylat | 0,5 % | 20,0 | 10,0 | — | — | — | — | 10,0 | 0,40 | 8,00 | 8,00 | 200 | 40,0 | 4,00 | — | 40,0 | 4,00 | — | 0,80 | — | 2,40 | — | — | 0,20 | 1,90 | — | — |

wert, daß zwischen einzelnen funktionellen Gruppen hochpolymerer Verbindungen (z. B. cis- und trans-ständigen Hydroxylgruppen, Karboxyl- und Sulfatgruppen) und dem Koagulationsverhalten keine eindeutigen Beziehungen gefunden werden konnten. Auffallend sind z. B. die Unterschiede im Koagulationsverhalten der Verbindungen ähnlicher Konstitution, wie Agar-Agar/Carraghen, Na-Alginat/Na-Pektat, Na-Polyakrylat/Na-Polymethakrylat, Hefemannan/Salepmannan. Dies deutet darauf hin, daß die Stabilität hochpolymerer Verbindungen in wäßriger Lösung von zahlreichen, z. T. schwer erfaßbaren Faktoren (z. B. Molekulargewicht, Knäuelungsgrad und Verzweigungsgrad der Molekeln) bedeutend beeinflußt wird. Für eine eingehende Diskussion des Koagulationsverhaltens wäre eine wesentlich genauere Kenntnis der chemischen Konstitution der hochpolymeren Verbindungen nötig.

Das verschiedene Koagulationsverhalten hochpolymerer Verbindungen eignet sich zu ihrer Identifizierung. Um für einen qualitativen Nachweis reproduzierbare Werte zu erhalten, müssen die Untersuchungslösungen stets die gleiche Konzentration (z. B. 0,5% oder 1,0%) aufweisen. Die Koagulationsversuche können durch andere Reaktionen, wie z. B. Farbreaktionen, mikroskopische Untersuchungen, Angreifbarkeit durch Enzyme, Nachweis von monomeren Bausteinen und Gruppenreaktionen, ergänzt werden.

Wir danken den Herren Dr. G. Huber und Dipl.-Ing. chem. R. Gräub für ihre Mithilfe bei der Ausführung dieser Untersuchungen. — Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel der Arbeitsbeschaffungskredite der Schweiz. Eidgenossenschaft ermöglicht. Wir danken bestens für diese Unterstützung.

## Zusammenfassung

Die Elektrolytkoagulation von wasserlöslichen Polysacchariden und anderen Hochpolymeren wird quantitativ untersucht. Das Koagulationsverhalten eignet sich zum qualitativen Nachweis dieser Verbindungen. Es zeigen sich viele Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Empfindlichkeit gegenüber bestimmten Elektrolyten.

## Literaturverzeichnis

1) vgl. H. Pallmann, in A. Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch (Leipzig 1948). S. 250.

2) vgl. L. H. Cragg u. H. Hammerschlag, Chem. Rev. **39,** 79 (1946).

3) Husemann, E., J. prakt. Chem. **158,** 163 (1941); T. J. Schoch, J. Amer. Chem. Soc. **64,** 2957 (1942).

4) Deuel, H. u. H. Neukom, Makromol. Chem. **3,** 13 (1949); **4,** 97 (1949); H. Deuel, H. Neukom u. F. Weber, Nature **161,** 96 (1948); E. L. Hirst u. J. K. N. Jones, J. Soc. Dyers Col. **63,** 249 (1947); E. P. Irany, Ind. Eng. Chem. **35,** 1290 (1943); in J. Alexander, Colloid Chem. **6,** 1089 (1946).

5) Bungenberg de Jong, H. G. in H. R. Kruyt, Colloid Sci. Vol. II, (Amsterdam 1949) S. 259 ff; L. Anyas-Weiß u. H. Deuel, Helv. chim. **33,** 559 (1950).

6) Solms, J., Diss. E. T. H. (Zürich 1951).

7) Methods of Analysis, Assoc. Off. Agr. Chem. (Washington, 1950) S. 631; P. Balavoine, Mitt. Lebensmitt. Hyg. **36,** 274 (1945); E. F. Bryant, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **13,** 103 (1941); G. E. Ewe, J. Pharm. Assoc. **30,** 19 (1941); T. P. Ghose u. S. Krishna, Indian Textile J. March 1946; T. P. Ghose, S. Krishna u. P. S. Rao, J. Sci. Ind. Res. India **4,** 705 (1946); M. J. Gnagy, J. Assoc. Off. Agr. Chem. **34,** 361 (1951); C. Griebel, Z. Unters. Lebensmitt. **81,** 209 (1941); G. Griffiths, Food Manufact. **24,** 407 (1949); R. Hart, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **2,** 329 (1930); J. S. Hepburn u. T. L. Laughlin jr., Amer. J. Pharm. **102,** 565 (1930); O. Holzach u. H. Flück, Pharm. Acta Helv. **25,** 299 (1950); M. B. Jacobs u. L. Jaffe, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **3,** 210 (1931); E. Letzig, Vorratspflege u. Lebensmittelforschg. **1,** 362 (1938); C. L. Mantell, The Water Soluble Gums (New York 1947), S. 36, 121, 127, 148, 152, 228, 234; F. Y. Mendelsohn, J. Assoc. Off. Agr. Chem. **34,** 361 (1951); G. E. Osborne u. C. O. Lee, Bull. Nat. Form. Committee **19,** 4 (1951); J. Pohl, Z. physiol. Chem. **14,** 151 (1890); L. Rosenthaler, Pharm. Acta Helv. **3,** 93 (1928); C. K. Tseng, in J. Alexander, Colloid Chem. **6,** 629 (1946); W. O. Walder, Food **17,** 356 (1948); **18,** 4, 86 (1949); A. L. Williams, Analyst **53,** 411 (1928); O. Wyler, Mitt. Lebensmitt. Hyg. **41,** 46 (1950); M. M. Yenson, Nature **159,** 813 (1947).

8) Gordienko, A. u. H. J. Schenk, Kunststoffe **37,** 123 (1947); **39,** 29 (1949); S. R. Trotman, Chem. Trade J. **82,** 500 (1928).

9) Für die Überlassung einiger Präparate danken wir bestens Herrn Prof. Dr. H. Flück, Pharmazeutisches Institut der E. T. H., Zürich, Herrn Dr. G. M. Kraay, Rubberstichting, Delft, und der Firma Lonza A.-G., Basel.

10) vgl. R. W. Kerr, Chemistry and Industry of Starch (New York 1944).

11) Hess, K. u. L. W. Lauridson, Ber. deut. chem. Ges. **73,** 115 (1940); K. H. Meyer u. P. Gürtler, Helv. chim. **30,** 751 (1947).

12) Hirst, E. L., J. Chem. Soc. (London) **1942,** 70.

13) Haworth, W. N., E. L. Hirst u. E. G. V. Percival, J. Chem. Soc. (London) **1932,** 2384; I. C. Irvin u. T. N. Montgomery, J. Amer. Chem. Soc. **55,** 1988 (1933).

14) Haworth, W. N., R. L. Heath u. S. Peat, J. Chem. Soc. (London) **1937,** 784; **1941,** 833.

15) Klages, F. u. R. Niemann, Ann. Chem. **523,** 224 (1936).

16) Hirst, E. L. u. J. K. N. Jones, J. Chem. Soc. (London) **1948,** 1278; F. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **70,** 3249 (1948).

17) Daoud, K. M., Biochem. J. **26,** 255 (1932); C. R. H. Iyer u. B. N. Sastri, J. Indian Inst. Sci. **16 A,** 88 (1933).

18) Nishida, K. u. H. Hashima, Bull. Agr. Chem. Soc. (Japan) **8**, 54 (1932); T. Otuki, J. Chem. Soc. (Japan) **60**, 1181 (1939); **61**, 531 (1940).

19) Savur, G. R. u. A. Sreenivasan, J. Biol. Chem. **172**, 501 (1948).

20) Klein, G., Handb. d. Pflanzenanalyse, Bd. 2, S. 63.

21) Schirmer, W., Arch. Pharm. **250**, 230 (1912).

22) Jones, J. K. N., J. Chem. Soc. (London) **1939**, 558; **1947**, 1055; **1949**, 3141.

23) James, S. P. u. F. Smith, J. Chem. Soc. (London) **1945**, 739; **1945**, 746.

24) Smith, F., J. Chem. Soc. (London) **1949**, 744; J. Jackson u. F. Smith, J. Chem. Soc. (London) **1940**, 74; **1940**, 79.

25) Renfrew, A. G. u. L. H. Cretcher, J. Biol. Chem. **97**, 503 (1932).

26) Laidlaw, R. A. u. E. G. V. Percival, J. Chem. Soc. (London) **1949**, 1600; **1950**, 528.

27) Anderson, E. u. M. Fireman, J. Biol. Chem. **109**, 437 (1935); H. W. Youngken, Amer. J. Pharm. **106**, 157 (1934).

28) W. A. G. Nelson u. E. G. V. Percival, J. Chem. Soc. (London) **1942**, 58.

29) Tipson, R. S., L. C. Christman u. P. A. Levene, J. Biol. Chem. **128**, 609 (1939); E. Anderson u. H. J. Lowe, J. Biol. Chem. **168**, 289 (1947).

30) Jones, W. G. M. u. S. Peat, J. Chem. Soc. (London) **1942**, 225; E. G. V. Percival, Nature **154**, 673 (1944); V. C. Barry u. T. Dillon, Chem. and Industry **1944**, 167.

31) Buchanan, J., E. E. Percival u. E. G. V. Percival, J. Chem. Soc. (London) **1943**, 51; E. T. Dewar u. E. G. V. Percival, J. Chem. Soc. (London) **1947**, 1622.

32) Hirst, E. L., J. K. N. Jones u. W. O. Jones, J. Chem. Soc. (London) **1939**, 1880; H. J. Lucas u. W. T. Stewart, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1792 (1940).

33) Luckett, S. u. F. Smith, J. Chem. Soc. (London) **1940**, 1106, 1506.

34) vgl. K. H. Meyer u. H. Mark, Makromolekulare Chemie (Leipzig 1950).

35) vgl. E. Ott, Cellulose and Cellulose Derivatives (New York 1943).

*Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Allahabad, Allahabad, India*

# Untersuchungen über hydratisiertes Aluminiumoxyd

## Teil I

## Fällung des hydratisierten Oxydes unter verschiedenen Bedingungen durch Alkalilösungen

*Swarun Narain Tewari und Satyeshewar Ghosh*)*

(Eingegangen am 25. September 1951)

In einer Reihe von Veröffentlichungen aus diesem Laboratorium wurde gezeigt, daß sich die Menge Alkali, die zur vollständigen Fällung eines Metallhydroxydes aus einer Lösung notwendig ist, von der durch die einfache Reaktionsgleichung gegebenen unterscheidet. V. Kohlschütter (1) beobachtete bei der Fällung von Aluminiumhydroxyd durch äquivalente Mengen Lösung immer eine alkalische Reaktion der Suspension infolge der Austauschadsorption. Ferner wurde beobachtet, daß sich der Charakter hydratisierter Oxyde in dem Maße ändert wie die zur Fällung verwendeten Alkalimengen. Das Phänomen der Fällung verschiedener unlöslicher Hydroxyde hat Britton (2) elektrometrisch untersucht. Er fand stets, daß vollständige Fällung eintrat, wenn weniger als die theoretisch äquivalente Menge Alkali verwendet wurde. In einer neuerlichen Arbeit hat Heubel (3) eine Anzahl Fällungsreaktionen konduktometrisch gemessen und dasselbe beobachtet. Diese genannten Autoren vertreten die Ansicht, daß durch ungenügende Mengen Alkali ein basisches Salz entsteht. Im Rahmen unserer Untersuchungen stellten wir die wichtige Rolle der Adsorption von Anionen durch gefällte Hydroxyde fest. Wir möchten nicht in jedem Falle an die Existenz streng definierter, basischer Salze glauben. In dieser Veröffentlichungsreihe bringen wir unsere Ergebnisse über die Natur des hydratisierten Aluminiumoxydes, hergestellt unter verschiedenen Bedingungen, und hier speziell die Fällung hydratisierten Aluminiumoxydes aus entsprechenden löslichen Salzen durch Alkali.

### Experimentelles

Für eine Lösung Merckschen Aluminiumchlorids p. a. ergab die Aluminium- und Chlorbestimmung das Verhältnis eins zu drei, wie es der Formel entspricht. Reine Proben von Natriumhydroxyd und Ammoniak wurden in kohlendioxydfreiem, frisch destilliertem Wasser gelöst, und diese Lösungen eingestellt. Zu einer bekannten Menge Aluminiumchloridlösung wurden verschiedene Mengen der eingestellten Natronlaugen und Ammoniaklösungen gegeben, die zur vollständigen Fällung gerade notwendige Alkalimenge notiert und das Filtrat auf $p_H$ geprüft. Die Versuche wurden mit verdünnteren Aluminiumchloridlösungen wiederholt, desgleichen wurden Fällungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Wir untersuchten auch die Wirkung von Neutralsalzen wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat.

Bei den Versuchen wurde stets 20 ml Lösung verwendet.

*) Übersetzt von Dipl. Chem. K. Jäckel, Marburg.

Tabelle 1

$AlCl_3$ Lösung = 0,2576 m NaOH Lösung = 1,0000 m

| | Temperatur 30° | 50° | 70° C |
|---|---|---|---|
| Äquivalente Alkali zur vollständigen Fällung des Aluminiums | 2,87 | 2,71 | 2,63 |

Das Filtrat war in allen Fällen neutral.

Die Aluminiumchlorid- und Natriumhydroxydlösungen wurden zehnfach verdünnt und die Versuche wiederholt. Siehe Tab. 2.

Tabelle 2

$AlCl_3$ Lösung = 0,02576 m NaOH Lösung = 0,1000 m

| | Temperatur 30° | 50° | 70° C |
|---|---|---|---|
| Äquivalente Alkali zur vollständigen Ausfällung des Aluminiums | 2,88 | 2,87 | 2,79 |

Filtrat neutral.

Im Anschluß daran wurde die Fällung von Aluminiumhydroxyd in Gegenwart neutraler Salze wie Natriumchlorid und Natriumsulfat untersucht. Die Ergebnisse gehen aus Tab. 3 u. 4 hervor.

Tabelle 3

$AlCl_3$ Lösung = 0,2576 m NaOH Lösung = 1,0000 m
NaCl Lösung = 5 ml von 1,0 m

| | Temperatur 30° | 50° | 70° C |
|---|---|---|---|
| Äquivalente Alkali zur vollständigen Ausfällung des Aluminiums | 2,88 | 2,79 | 2,71 |

Filtrat neutral.

Tabelle 4

$AlCl_3$ Lösung = 0,2576 m NaOH Lösung = 1,0000 m
$Na_2SO_4$ Lösung = 5 ml von 0,5 m

| | Temperatur 30° | 50° | 70° C |
|---|---|---|---|
| Äquivalente Alkali zur vollständigen Ausfällung des Aluminiums | 2,71 | 2,63 | 2,57 |

Filtrat neutral.

Obige Resultate zeigen, daß die zur Fällung des hydratisierten Oxydes notwendige Menge Natriumhydroxyd immer kleiner ist als die äquivalent erforderliche. Diese Tatsache wird auffallender, wenn die Fällung bei höheren Temperaturen oder in Gegenwart neutraler Salze wie Natriumchlorid und Natriumsulfat ausgeführt wird. Zum anderen nähert sich bei Fällung aus verdünnteren Aluminiumchloridlösungen die Alkalimenge dem theoretischen Wert.

Die weiteren Tabellen zeigen unsere Ergebnisse von der Fällung hydratisierten Aluminiumoxydes mit Ammoniaklösungen.

Tabelle 5

$AlCl_3$ Lösung = 0,2575 m $NH_4OH$ Lösungen = 1,4500 m

| | Temperatur 30° | 50° | 70° C |
|---|---|---|---|
| Äquivalente Alkali zur vollständigen Ausfällung des Aluminiums | 2,79 | 2,71 | 2,67 |

Filtrat neutral.

Die Aluminiumchlorid- und Ammoniaklösungen wurden zehnfach verdünnt und die Versuche wie oben wiederholt.

Tabelle 6

$AlCl_3$ Lösung = 0,02576 m $NH_4OH$ Lösung = 0,14500 m

| | Temperatur 30° | 50° | 70° C |
|---|---|---|---|
| Äquivalente Alkali zur vollständigen Ausfällung des Aluminiums | 2,87 | 2,80 | 2,75 |

Filtrat neutral.

Im Gegensatz zu unseren Ergebnissen, die wir in einer früheren Veröffentlichung (4) über die Fällung hydratisierten Chromoxydes durch Ätznatron bekannt gaben, finden wir nun, daß die zum Niederschlagen erforderliche Menge kleiner ist als die äquivalente. Das ist verständlich, da Aluminium keine Amine wie Chrom bildet.

Wir betonten schon mehrmals die wichtige Rolle, die die Adsorption bei der Fällung solcher Hydroxyde spielt, und interessierten uns daher für die Adsorption der Anionen und Kationen, die bei der Reaktion von Aluminiumchlorid mit Natriumhydroxyd frei werden. Zu diesem Zwecke wurden zu je 10 ml Aluminiumchloridlösung, die auf konstanter Temperatur gehalten wurden, größerwerdende Volumina Alkalilösung gegeben; das gesamte Volumen wurde bis auf 100 ml aufgefüllt, und die Flaschen wurden eine Stunde lang im Thermostaten gehalten. Die Menge der Chlor-, ebenso der Wasserstoff- und Hydroxylionen in der überstehenden Flüssigkeit wurde volumetrisch mit Hilfe einer Mikrobürette bestimmt, Natrium als Natriumchlorid. Aus den bekannten, verschiedenen Ionenmengen ließen sich die mit dem Niederschlag assoziierten Ionenmengen berechnen. In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 7

Menge des $Al^{+++}$ = 4,4700 mg M — Temperatur 30° C — Menge des $Cl^-$ = 13,4100 mg M

| Anfangskonzentration in mg M Ionen | | Ionenkonzentration in der überstehenden Flüssigkeit in mg M Ionen | | | mit dem Aluminium des wäßrigen Oxydes assoziierte Ionen in mg M Ionen | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Na^+$ | $OH^-$ | $OH^-$ | $Na^+$ | $Cl^-$ | $OH^-$ | $Na^+$ | $Cl^-$ |
| 12,3918 | 12,3918 | 0,6300 | 12,1025 | 9,9806 | 11,7618 | 0,2893 | 3,4294 |
| 13,0440 | 13,0440 | 1,2800 | 12,6090 | 9,9830 | 11,7640 | 0,3550 | 3,4270 |
| 13,6962 | 13,6962 | 1,8680 | 13,2700 | 9,9856 | 11,8282 | 0,4262 | 3,4244 |
| 14,3484 | 14,3484 | 2,4560 | 13,8360 | 9,9884 | 11,8924 | 0,5124 | 3,4216 |

Tabelle 8

Temperatur 50° C

Menge des $Al^{+++} = 4{,}4700$ mg M  Menge des $Cl^- = 13{,}4100$ mg M

| Anfangskonzentration in mg M Ionen | | Ionenkonzentration in der überstehenden Flüssigkeit in mg M Ionen | | | mit dem Aluminium des wäßrigen Oxydes assoziierte Ionen in mg M Ionen | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Na^+$ | $OH^-$ | $OH^-$ | $Na^+$ | $Cl^-$ | $OH^-$ | $Na^+$ | $Cl^-$ |
| 13,3918 | 13,3918 | 0,6700 | 12,0865 | 9,9844 | 11,7210 | 0,2053 | 3,4256 |
| 13,0440 | 13,0440 | 1,3160 | 12,7812 | 9,9866 | 11,7280 | 0,2628 | 3,4234 |
| 13,6962 | 13,6962 | 1,9640 | 13,3507 | 9,9892 | 11,7322 | 0,3455 | 3,4208 |
| 14,3484 | 14,3484 | 2,5000 | 13,9052 | 9,9902 | 11,8484 | 0,4192 | 3,4192 |

Tabelle 9

Temperatur 70° C

Menge des $Al^{+++} = 4{,}4700$ mg M  Menge des $Cl^- = 13{,}4100$ mg M

| Anfangskonzentration in mg M Ionen | | Ionenkonzentration in der überstehenden Flüssigkeit in mg M Ionen | | | mit dem Aluminium des wäßrigen Oxydes assoziierte Ionen in mg M Ionen | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Na^+$ | $OH^-$ | $OH^-$ | $Na^+$ | $Cl^-$ | $OH^-$ | $Na^+$ | $Cl^-$ |
| 12,3918 | 12,3918 | 0,7300 | 12,2791 | 9,9876 | 11,6618 | 0,1127 | 3,4224 |
| 13,0440 | 13,0440 | 1,3620 | 12,8620 | 9,9894 | 11,6820 | 0,1820 | 3,4206 |
| 13,6962 | 13,6962 | 2,0000 | 13,4330 | 9,9912 | 11,6962 | 0,2632 | 3,4188 |
| 14,3484 | 14,3484 | 2,5600 | 13,9914 | 9,9930 | 11,7884 | 0,3570 | 3,4170 |

Tabelle 10

Temperatur 30° C

Menge des $Al^{+++} = 4{,}4700$ mg M  Menge des $Cl^- = 13{,}4100$ mg M

| Anfangskonzentration in mg M Ionen | | Ionenkonzentration in der überstehenden Flüssigkeit in mg M Ionen | | | mit dem Aluminium des wäßrigen Oxydes assoziierte Ionen in mg M Ionen | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NH_4^+$ | $OH^-$ | $OH^-$ | $NH_4^+$ | $Cl^-$ | $CH^-$ | $NH_4^+$ | $Cl^-$ |
| 13,2610 | 13,2610 | 1,7400 | 10,9360 | 9,9720 | 11,5210 | 2,3260 | 3,4380 |
| 14,0060 | 14,0060 | 2,3520 | 11,9940 | 9,8740 | 11,6540 | 2,0120 | 3,4226 |
| 14,7510 | 14,7510 | 2,4200 | 12,8930 | 9,9892 | 12,3310 | 1,8580 | 3,4208 |
| 15,4960 | 15,4960 | 2,7800 | 14,0830 | 9,9904 | 12,7160 | 1,4130 | 3,4196 |

Tabelle 11

Temperatur 50° C

Menge des $Al^{+++} = 4{,}4700$ mg M  Menge des $Cl^- = 13{,}4100$ mg M

| Anfangskonzentration in mg M Ionen | | Ionenkonzentration in der überstehenden Flüssigkeit in mg M Ionen | | | mit dem Aluminium des wäßrigen Oxydes assoziierte Ionen in mg M Ionen | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NH_4^+$ | $OH^-$ | $OH^-$ | $NH_4^+$ | $Cl^-$ | $OH^-$ | $NH_4^+$ | $Cl^-$ |
| 13,2610 | 13,2610 | 1,7800 | 11,2800 | 9,9804 | 11,4810 | 1,9810 | 3,4296 |
| 14,0060 | 14,0060 | 2,3900 | 12,4940 | 9,9004 | 11,6160 | 1,5120 | 3,4216 |
| 14,7510 | 14,7510 | 2,5000 | 13,4300 | 9,9098 | 12,2510 | 1,3210 | 3,4202 |
| 15,4960 | 15,4960 | 2,8500 | 14,3140 | 9,9910 | 12,6460 | 1,1020 | 3,4190 |

Tabelle 12

Temperatur 70° C

Menge des $Al^{+++} = 4{,}4700$ mg M  Menge des $Cl^- = 13{,}4100$ mg M

| Anfangskonzentration in mg M Ionen | | Ionenkonzentration in der überstehenden Flüssigkeit in mg M Ionen | | | mit dem Aluminium des wäßrigen Oxydes assoziierte Ionen in mg M Ionen | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NH_4^+$ | $OH^-$ | $OH^-$ | $NH_4^+$ | $Cl^-$ | $OH^-$ | $NH_4^+$ | $Cl^-$ |
| 13,2610 | 13,2610 | 1,8400 | 11,6740 | 9,9854 | 11,4210 | 1,5870 | 3,4246 |
| 14,0060 | 14,0060 | 2,4200 | 12,8330 | 9,9892 | 11,5860 | 1,1730 | 3,4208 |
| 14,7510 | 14,7510 | 2,5600 | 13,8300 | 9,9904 | 12,1910 | 0,9210 | 3,4196 |
| 15,4960 | 15,4960 | 2,9400 | 14,6830 | 9,9916 | 12,5560 | 0,8130 | 3,4184 |

Tab. 10, 11 und 12 zeigen die Ergebnisse für die Adsorption von in Lösung befindlichen Kationen und Anionen bei der Reaktion von Aluminiumchlorid mit Ammoniumhydroxyd. Die experimentellen Einzelheiten sind die gleichen wie bisher.

## Diskussion

Der kleinere Betrag der tatsächlichen im Verhältnis zur theoretisch äquivalenten Menge Natriumhydroxydes bei vollständiger Fällung des hydratisierten Aluminiumoxydes kann der zunehmenden Hydrolyse des Salzes durch Zugabe von Alkali zugeschrieben werden. Es fällt ein basisches Salz aus. Diese Erklärung gab schon Britton (2), und wir bestätigen sie, insb. durch die Versuche bei höheren Temperaturen, bei denen noch mit unäquivalenten Mengen Alkali Fällung erfolgt. Andererseits scheint uns interessant, daß sich mit steigender Verdünnung des Aluminiumsalzes die zur Fällung notwendige Alkalimenge dem theoretischen Wert nähert, obwohl auch die Hydrolyse begünstigt ist. Die Ergebnisse zeigen also, daß neben der Aluminiumchloridhydrolyse, die zum Ausfallen eines basischen Salzes führt, noch andere Faktoren die zur Fällung erforderliche Menge Alkali beeinflussen. Die Bedeutung der Adsorption von Ionen, die durch Wechselwirkung von Aluminiumchlorid und Natriumhydroxyd frei werden, ist aus den Tab. 7 bis 9 zu ersehen. Die adsorbierte Cl-Menge steigt bei Verminderung des Alkali. Das Umgekehrte gilt für Na. Daher übertrifft die Adsorption von Cl die von Na bei zugesetzter Normaldosis Alkali. In Gegenwart von Neutralsalz ($Na_2SO_4$) wird für die Fällung sehr viel mehr Alkali verbraucht, was die Anschauung weiterhin stützt. Es ist daher wahrscheinlich, daß infolge des amphoteren Charakters von Aluminiumhydroxyd der Niederschlag vorzugsweise einen Überschuß von Chlorionen unter Freiwerden der äquivalenten Menge Natriumionen adsorbiert. So bilden sich Hydroxylionen, die weitere Aluminiumionen als hydratisiertes Oxyd fällen.

In den Tab. 10 bis 12 gehorcht die Chloradsorption den gleichen Gesetzen wie in den Tab. 7 bis 9, wobei bei letzterem die Adsorption von Ammoniumionen anormal verläuft.

Der amphotere Charakter des Aluminiumhydroxydes ist bekannt (5). So überwiegt im alkalischen Medium die Adsorption basischer Ionen wie Natrium, während die der Chlorionen vermindert ist. Wir sind daher der Ansicht, daß für die Fällung eines wäßrigen Oxydes die Fällungsbedingungen sehr ausschlaggebend sind. Weitere Unter-Untersuchungen sind im Gange.


### Zusammenfassung

Die zur Fällung hydratisierten Aluminiumoxydes erforderliche Menge Alkali ist kleiner als die äquivalente Menge. Hydratisiertes Aluminiumoxyd wurde mit verschiedenen Mengen Natrium- und Ammoniumhydroxyd gefällt, und bei verschiedenen Temperaturen wurde die Adsorption von Anionen und Kationen nach der Reaktion untersucht. Die Adsorption von Kationen erweist sich bevorzugt gegenüber der der Anionen, wenn größere Mengen Alkali zur Fällung des wäßrigen Oxydes verwendet wurden. Bei höherer Temperatur wird die Adsorptionskapazität der wäßrigen Oxydproben kleiner.


### Literaturverzeichnis


1) Kohlschütter, Helv. Chim. Acta **14**, 305 (1931)
2) Britton, J. Chem. Soc. **127**, 2120 (1925)
3) Heubel, Ann. de Chim. **4**, 699 (1949)
4) Tewari und Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci. India **19a**, 167 (1950)
5) Dey und Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci. India **15a**, 143 (1946).



*Aus der Abteilung für Mineral-Industrie des Pennsylvania State College und der Abteilung für Kolloidchemie des Massachusetts Institutes für Technologie und des Worcester Polytechnic Institutes*


# Bildung und Struktur von Silikagel*)**)


*Von W. A. Weyl und E. A. Hauser*


*Mit 1 Abbildung*

(Eingegangen am 6. Oktober 1951)

## I. Einleitung

Im Zusammenhang mit Problemen der Korrosion von Glas erscheint ein besseres Verständnis einiger chemischer Eigenschaften von Silikatgelen zu den Vorgängen bei ihrer Entstehung notwendig. Diese Probleme sind nicht nur für das Gebiet der Glastechnologie von Interesse wegen der

*) Vortrag, gehalten anläßlich des 12. Kongresses für theoretische und angewandte Chemie in New York, USA., vom 10. bis 13. Sept. 1951.

**) Arbeiten über Oberflächenchemie werden am Pennsylvania State College von der Forschungsabteilung der Marine unter Kontrakt No. N6 onr 269 Task Order 8, NR 032—264, NR 032—265 unterstützt.

Bedeutung der Silikagele in Natur und Industrie, sondern viel allgemeiner; denn Silikagele müssen seit Thomas Graham (4) als klassische Kolloide bezeichnet werden (5, 6), deren Eigenschaften zu vielen Zwekken sehr eingehend studiert wurden. Trotzdem blieb die Grundfrage, warum Orthokieselsäure polymerisiert, noch unbeantwortet. Auch der Vorgang der Polymerisation selbst blieb noch unverständlich. Das Ziel dieser Arbeit ist es, den Polymerisationsvorgang der Kieselsäure zu erklären und einige Eigenschaften des Systems $SiO_2 \cdot H_2O$ mit der Konstitution in Beziehung zu bringen.

Dieses System hat vom chemischen Standpunkt aus betrachtet den Vorteil größter Einfachheit, da sich keine stabilen Verbindungen zwischen $SiO_2$ und $H_2O$ bilden. Es ist daher anzunehmen, daß kompliziertere Systeme, wie z. B. Ton/Wasser, leichter erklärt werden können, sobald dieses einfache System verstanden wird.

## II. Prinzipien des Koordinationsverhaltens von Kationen

Die ältere Theorie, daß zwei Atome, wie z. B. ein Na-Atom und ein Cl-Atom miteinander reagieren um ihre chemischen Valenzen abzusättigen, ist durch die moderne Auffassung der chemischen Bindungskräfte ersetzt worden, die auf der elektrischen Wechselwirkung der Ionen beruht. Die chemische Reaktion zwischen diesen Atomen beruht auf einer Elektronenübertragung, welche die Bildung von $Na^+$- und $Cl^-$-Ionen zur Folge hat. Die Coulombsche Anziehung zwischen diesen zwei geladenen Teilchen führt zur Bildung des NaCl-Moleküls. Leider sind sich, zumindest bis jetzt, noch zu wenige Chemiker über die Tragweite dieser neuen Auffassung im klaren. Während die Bildung eines NaCl-Moleküles durch Valenzabsättigung von „ungesättigten" Atomen die Reaktion abschließt, führt die neue Auffassung zu einem Molekül $Na^+ Cl^-$, welches noch ein starkes elektrisches Feld hat und daher nicht als gesättigt aufgefaßt werden kann. Die Reaktion von Na-Ionen mit Cl-Ionen ergibt bei der Bildung von Kochsalz in Dampfform 120 kcal, aber die Bildung eines „gesättigten" NaCl-Kristalles läßt 180 kcal frei werden. Man sieht also, daß 50% mehr Energie gewonnen wird, wenn man eine Reaktion von $Na^+$-Ionen und $Cl^-$-Ionen zum Abschluß kommen läßt. Die Bildung von NaCl-Molekülen aus Ionen im Gaszustand stellt nur $^2/_3$ der möglichen chemischen Reaktion dar. Die Reaktion ist erst vollständig, wenn jedes $Na^+$-Ion von $Cl^-$-Ionen umgeben ist. Unsere derzeitige Auffassung chemischer Reaktionen, die von freien Atomen im Gaszustand ausgehen, beruht daher auf 3 Phänomenen, nämlich:

1. Elektronen-Übertragung und Bildung geladener Teilchen: Ionen.

2. Neutralisierung ihres Ladungsüberschusses durch Verbindung der Kationen und Anionen in einem Verhältnis, welches die Ladungssumme auf Null bringt.

3. Abschirmung des elektrischen Feldes der Kationen, indem man sie mit Anionen umgibt.

Die Anzahl der Anionen, die zur Abschirmung des Feldes eines bestimmten Kations notwendig ist, entspricht der „Koordinationszahl". Für Natriumchlorid z. B. ist die Koordinationszahl des $Na^+$-Ions 6. Die chemische Reaktion ist nur dann beendet, wenn jedes $Na^+$-Ion von sechs $Cl^-$-Ionen umgeben ist, jedoch nicht, wenn es nur mit einem $Cl^-$-Ion verbunden ist.

Das Koordinationsverhalten von Kationen ist viel charakteristischer und von wesentlich größerer Bedeutung für Strukturprobleme als das der Anionen. Anionen sind größer als Kationen. Ihre äußeren Elektronen sind vom Kern weiter entfernt und die Kernladung ist geringer als die negative Ladung ihrer Elektronen. Aus diesen Gründen sind Anionen im allgemeinen polarisierbarer als Kationen. Infolge ihrer höheren Polarisierbarkeit können Anionen ihre Elektronenverteilung anpassen und dadurch die Kräfte so verteilen, daß sie sich in Bezug auf die Umgebung am besten dem Gesamten anpassen. Das Ergebnis ist, daß man in Kristallen gewöhnlich eng gepackte Anionen findet. Im Gegensatz hierzu stoßen sich 2 Kationen so stark ab, daß sie nur sehr selten als Nachbarn in Kristallstrukturen zu finden sind.

Im allgemeinen werden die Koordinations-Zahlen von geometrischem Gesichtspunkte aus abgeleitet, z. B. indem man das Verhältnis des Durchmessers von Kationen zu Anionen einführt. Dies vernachlässigt aber die Deformation der Anionen und kann

daher nur als erste Näherung betrachtet werden.

Das Koordinationsverhalten von Kationen beruht auf der Forderung nach Abschirmung, d. h. Umgebung mit negativen Ladungen. Das Koordinationsverhalten wird daher stark von der Polarisierbarkeit der Anionen beeinflußt. Die Polarisierbarkeit eines Anions hängt aber, wie K. Fajans (2) gezeigt hat, von seiner eigenen Umgebung ab. Die Polarisierbarkeit des $O^{--}$-Ions nimmt von MgO zu BaO, d. h. mit zunehmender Größe oder abnehmendem elektrischen Feld des Kations, zu.

Die Bedeutung des Koordinationsverhaltens der Kationen für die Glaschemie wurde erst kürzlich von einem von uns eingehender besprochen (7).

## III. Das Koordinationsverhalten von $Si^{4+}$

In allen natürlichen Mineralien ist das Silizium-Ion von $O^{--}$-Ionen umgeben; seine Koordinationszahl ist in Bezug auf $O^{--}$ vier. Das $SiO_2$-Molekül kann im Dampfzustand nicht bestehen, da das $Si^{4+}$-Ion vollständige Abschirmung durch Polymerisation oder durch Teilung von $O^{--}$-Ionen verlangt, so daß die unmittelbare Umgebung des $Si^{4+}$-Ions aus zumindest vier $O^{--}$-Ionen besteht. In Bezug auf $F^-$-Ionen, die weniger polarisierbar sind als die $O^{--}$-Ionen, ist eine Koordinations-Nummer von sechs stabiler. Daraus ergibt sich, daß $SiF_4$ mit Fluoriden sich verbinden und komplexe Anionen $(SiF_6)^{--}$ bilden kann. Dieses Verhalten erklärt, weshalb nicht nur die Größe und die Ladung allein die Koordinations-Zahl des Silizium-Ions bestimmt, sondern daß auch die Polarisierbarkeit des $O^{--}$-Ions hier mitwirkt. Unter Bedingungen, welche die Polarisierbarkeit des $O^{--}$-Ions herabsetzen, sind sechs und nicht vier Sauerstoffe zur vollständigen Abschirmung notwendig. In Alkalisilikaten ist z. B. das $O^{--}$-Ion $Na^+$-Ionen in der zweiten Koordinationssphäre ausgesetzt und seine Polarisierbarkeit daher ziemlich hoch. In reinem $SiO_2$ ist jedes $O^{--}$-Ion zwei stark geladenen Kationen ausgesetzt und seine Polarisierbarkeit sehr gering. Daher besitzt Quarz niedere Werte der Molrefraktion und eine niedrige Dielektrizitätskonstante.

Eine weitere Erniedrigung der Polarisierbarkeit der $O^{--}$-Ionen läßt eine hinreichende Abschirmung des $Si^{4+}$-Ions durch die vier $O^{--}$-Ionen unmöglich werden. Die Koordinationszahl des $Si^{4+}$-Ions ist nicht nur hinsichtlich der $F^-$-Ionen sechs, sondern auch hinsichtlich solcher $O^{--}$-Ionen, die starken kationischen Kraftfeldern ausgesetzt sind. Tatsächlich findet man Silizium in Sechser-Koordination im Phosphat $SiP_2O_7$ und Azetylazetonat, d. h. in Verbindungen, in denen die $Si^{4+}$-Ionen von $O^{--}$-Ionen umgeben sind, die den starken Feldern von $P^{5+}$-Ionen oder $C^{4+}$-Ionen ausgesetzt sind.

## IV. Die Rolle des Protons in der Erniedrigung der Polarisierbarkeit des $O^{--}$-Ions

Die Bildung von Orthokieselsäure entweder aus Siliziumtetrachlorid oder aus Natriumsilikat führt zum Ersatz stärker polarisierbarer durch weniger polarisierbare Ionen, nämlich der $Cl^-$-Ionen oder $(ONa)^-$-Gruppen durch die weniger polarisierbaren $OH^-$-Ionen. Anders als die $(ONa)^-$-Gruppe kann die $OH^-$-Gruppe als ein $O^{--}$-Ion beschrieben werden, in welches ein Proton eingedrungen ist. Das Proton hat keine Elektronen und kann nach K. Fajans in die äußere Elektronenhülle von Anionen wie $O^{--}$-, $Cl^-$- oder $Br^-$-Ionen eindringen und ihre Elektronenwolken kontrahieren, ähnlich wie dies eine Erhöhung der Kernladung verursachen würde. Von diesem Gesichtspunkt aus ist es erklärlich, warum $OH^-$-Ionen und $F^-$-Ionen einander in Mineralien wie Glimmer, Apatit oder Topas ersetzen können.

D. P. Enright, P. A. Marshall und W. A. Weyl (1) haben gefunden, daß das $F^-$-Ion denselben katalytischen Effekt auf die Hydrolyse von Äthylorthosilikat hat wie das $OH^-$-Ion. Wir konnten feststellen, daß vier $F^-$-Ionen nicht genügen, um das $Si^{4+}$-Ion vollständig abzuschirmen. Aus diesem Grunde bleibt die elektrisch neutrale Verbindung $SiF_4$ chemisch ungesättigt und reaktionsfähig. Außerdem hat diese Verbindung das Bestreben, sich mit 2 $F^-$-Ionen mehr aus einem Fluorid zu umgeben und ein Fluorsilikat zu bilden.

Ein ähnliches Phänomen kann man beobachten, wenn man die Alkali-Ionen von einer Alkalisilikat-Lösung durch Protonen ersetzt. Während eine aus einem mit $(ONa)^-$-Gruppen und Wassermolekülen umgebene,

aus einem $Si^{4+}$ bestehende Einheit in Lösung noch stabil ist, gilt dies nicht für den entsprechenden Komplex mit $(OH)^-$-Gruppen, da eine Umgebung von vier $OH^-$-Ionen und einigen neutralen $H_2O$-Molekülen ($O^{--}$-Ionen, die durch 2 Protonen stark polarisiert sind) nicht imstande ist, das starke Feld eines $Si^{4+}$-Ions abzuschirmen.

In einer früheren Arbeit hat einer von uns (7) bereits eingehender beschrieben, was geschieht, wenn ein Kation mit einem hohen Feld unvollständig abgeschirmt bleibt. So ein System kann nach einer der folgenden 3 Möglichkeiten reagieren:

1. Das Kation ändert seine Elektronenanordnung, indem es z. B. Elektronen anzieht, um sein Feld zu erniedrigen (Reduktion), so daß die Abschirmung weniger schwer wird.

Beispiel: $SO_3$ ist ein starkes Oxidationsmittel, weil das $S^{6-}$-Ion nicht vollständig abgeschirmt ist, wenn es nur von drei $O^{--}$-Ionen umgeben ist.

2. Das Kation zieht weitere Anionen an und bildet ein Salz oder einen Anionen-Komplex.

Beispiel: $SO_3 + BaO = BaSO_4$
$SO_3 + O^{--} = (SO_4)^{--}$

3. Die Gruppe polymerisiert, indem einige der Anionen gleichzeitig zu zwei Kationen gehören. Hierdurch gewinnt jedes Kation eine höhere Koordinationszahl.

Beispiel: $SiO_2$ ist nur als Netzwerk von $SiO_4$-Tetraedern bekannt. $SO_3$ polymerisiert zu $(SO_3)_x$ und bildet asbestartige Fasern.

Die erste Möglichkeit, nämlich die Änderung der Anzahl seiner Elektronen, muß für das $Si^{4+}$-Ion ausgeschaltet werden, so daß nur die zweite und dritte Möglichkeit verbleibt. Das $Si^{4+}$-Ion hat die stabile Elektronenverteilung eines Neon-Atoms und wird daher kaum Elektronen annehmen oder abgeben. Die Verbindung SiO, welche sich bei hohen Temperaturen bilden kann, entspricht der Verbindung CO und hat die Formel $Si^{4+}(e)_{10}O^{6+}$, d. h. die beiden Kerne $Si^{4+}$ und $O^{6+}$ werden durch 10 Elektronen zusammengehalten, die nach K. Fajans (3) in Bezug auf die 2 Kerne quantisiert sind. Unter Bedingungen, bei denen keine polarisierbaren $O^{--}$-Ionen vorhanden sind, d. h. bei denen die $O^{--}$-Ionen durch Kationen mit niedrigen Feldern neutralisiert sind, verbleibt den $Si^{4+}$-Ionen als einzige Möglichkeit, ihre Felder abzuschirmen, die Polymerisation.

Zusammenfassend können wir sagen, daß der Ersatz von Alkali-Ionen in Alkalisilikatlösungen durch Protonen oder der Ersatz von $Cl^-$-Ionen in $SiCl_4$ durch $OH^-$-Ionen die Abschirmung des $Si^{4+}$-Ions beeinträchtigt und zur Polymerisation führt.

## V. Polymerisations-Schema und die Kondensation von Orthokieselsäure

Der Vorgang der Polymerisation des $Si(OH)_4$-Moleküls führt zu Einheiten, in welchen das $Si^{4+}$-Ion oktaedrisch von 6 $OH^-$-Ionen umgeben ist. Im anhydritischen Siliziumoxyd ist jedes $Si^{4+}$ tetraedrisch von vier $O^{--}$-Ionen umgeben, von denen jedes auf 2 Silizium-Ionen verteilt wird. Die Polymerisation bezieht sich auch auf die gegenseitige Beeinflussung drei-dimensionaler Gruppen. Wir wollen versuchen, ihre wichtigsten Merkmale schematisch zweidimensional zu beschreiben. Abb. 1 ist eine sche-

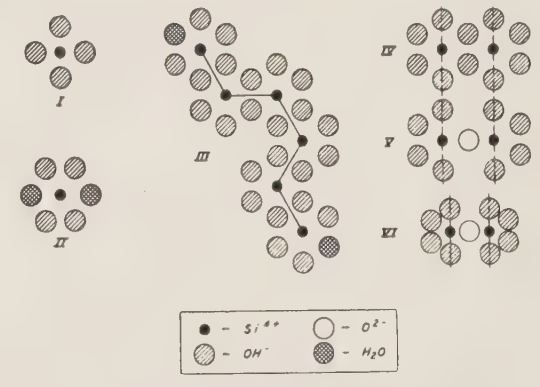


Abb. 1 I. $Si(OH)_4$-Molekül (schematisch); II. Kieselsäure-Molekül mit zwei Wassermolekülen; III. Kettenbildung; IV. Benachbarte Kettengruppen; V. Kondensation; VI. Synärese

matische Darstellung der Additions-Polymerisation und der folgenden Kondensations-Polymerisation von Orthokieselsäure-Molekülen. (I) zeigt ein $Si(OH)_4$-Molekül, wie es entweder aus einer Natriumsilikatlösung oder durch Hydrolyse von $SiCl_4$- oder $Si(OC_2H_5)_4$-Molekülen entsteht. In einer wäßrigen Lösung ist so ein Molekül hydratisiert; infolge ihres polaren Charakters werden Wassermoleküle zu besserer Abschirmung seines positiven Feldes vom Kation angezogen. (II) stellt schematisch so ein Kieselsäure-Molekül mit zwei hydratisierten $H_2O$-Molekülen dar. Die Anzahl der $H_2O$-Moleküle, welche nahe genug an das $Si^{4+}$-

Ion herankommen können, ist durch ihren Raumbedarf und durch die Dipol-Dipol Abstoßung zwischen orientierten $H_2O$-Molekülen begrenzt. Infolge ihrer niedrigeren Polarisierbarkeit können $H_2O$-Moleküle das Feld des $Si^{4+}$-Ions nicht so wirksam abschirmen wie die gleiche Zahl der stärker polarisierbaren $OH^-$-Ionen. Zwei Einheiten des Typs II werden wahrscheinlich ein Dimeres durch gemeinsame Beanspruchung zweier ihrer $OH^-$-Gruppen bilden. Diese Art der Polymerisation kann sich fortsetzen und führt zu kettenartigen Molekülen (III), da ihre Endglieder nicht völlig koordiniert sind und sie ihren Koordinationsbedarf dadurch befriedigen können, daß sie mit weiteren monomeren $Si(OH)_4$-Molekülen reagieren. Die sich ergebende Kette ist höchstwahrscheinlich nicht gestreckt, sondern nimmt eine statistische Form an. Die Länge der Ketten oder die Größe der „Makromoleküle" hängt von einer Reihe Faktoren ab, wie z. B. von der Polymerisationsgeschwindigkeit, dem $p_H$ der Lösung, der Konzentration an Kieselerde, der Temperatur und der Anwesenheit fremder Moleküle.

Die Bildung dieser kettenartigen Moleküle und vor allem die Nähe der $OH^-$-Gruppen zu den Feldern von zwei $Si^{4+}$-Ionen ermöglicht eine zweite Reaktion, nämlich Kondensation im Kieselsäuremolekül. (IV) stellt zwei aneinandergrenzende Gruppen in einer Polymerenkette dar. Die Abspaltung von Wasser von zwei $OH^-$-Gruppen führt zu (V), d. h. zu einer Gruppierung, in welcher zwei $Si^{4+}$-Ionen durch ein $O^{--}$-Ion aneinandergebunden sind. Diese Reaktion erniedrigt die Energie des Systems teils durch die Bildungswärme von Wasser und teils infolge des Ersatzes von zwei $OH^-$-Gruppen durch ein $O^{--}$-Ion, das eine höhere Polarisierbarkeit besitzt. Diese Kondensation verkürzt die $Si^{4+}$—$Si^{4+}$-Entfernung (VI), ein Phänomen, welches so lange von nebensächlicher Bedeutung ist, als das Molekül klein und beweglich ist. Sobald aber der Polymerisationsvorgang so weit vorgeschritten ist, daß die Kieselsäurelösung geliert, verursacht die Kondensation Spannungen in der Kette. Von einem kristallchemischen Standpunkt aus betrachtet, kann man die Spannung, die sich bei der auf der Kondensationsreaktion beruhenden Gelierung ergibt, als eine Abweichung vom normalen Valenzwinkel und der normalen Gleichgewichtsentfernung zwischen $Si^{4+}$—$O^{--}$—$Si^{4+}$-Ionen betrachten.

Um den Mechanismus der Bildung wirklich zu verstehen, muß man sich darüber im klaren sein, daß man es mit zwei grundlegend verschiedenen Reaktionen, nämlich mit einer Polymerisation und einer Kondensation, zu tun hat. Die erste Reaktion führt zur Bildung von „Makromolekülen", und die Kondensation führt zu mechanischen Spannungen. Moleküle unter Spannung haben eine höhere Reaktionsfähigkeit als die unverspannten. Man kann diese unter Spannung stehenden Ketten als solche beschreiben, die sich in einem teilweisen Dissoziationszustand befinden oder die ein ungenügend abgeschirmtes elektrisches Feld haben. Die Verkürzung der Silikatkette kann zur Synärese führen.

## Zusammenfassung

Zwei grundlegend verschiedene Reaktionen finden gleichzeitig statt, wenn man eine Lösung von Orthokieselsäure altern läßt. Die Polymerisation beruht auf der Befriedigung des Koordinationsbedarfes, und die Kondensation beruht auf Abspaltung von Wasser zwischen zwei eng benachbarten OH-Ionen. Abhängig von der individuellen Geschwindigkeit dieser beiden Reaktionen und ihrem Zusammenwirken erhält man Silikagele mit außerordentlich verschiedenen Eigenschaften.

## Literaturverzeichnis

1) Enright, D. P., Marshall, P. A. und W. A. Weyl, O.N.R. Report No. **12,** 6 (1951).
2) Fajans, K., Ceramic Age, **54,** 288 (1949).
3) Fajans, K., Ind. Eng. Chem., **27,** 900 (1949).
4) Graham, Th., Phil. Trans. **1861;** 183 Proc. Roy. Soc. (London), **11,** 243 (1861); **13,** 335 (1864).
5) Hauser, E. A., J. Phys. and Coll. Chem., **52** 1165 (1948).
6) Hauser, E. A., D. S. le Beau und W. A. Weyl, "Silicic Chemistry," D. (im Druck).
7) Weyl, W. A., J. Soc. Glass Techn. (im Druck).

*Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln*

# Teilchengröße und Grenzflächenerscheinungen in Emulsionen

## II. Abhängigkeit der Tröpfchenradien von der Emulgatorkonzentration und der Grenzflächenspannung

*Von L. Jürgen-Lohmann*

*Mit 5 Abbildungen*

(Eingegangen am 5. Oktober 1951)

In einer vorhergehenden Arbeit (1) wurde eine Laboratoriums-Emulgiervorrichtung beschrieben, in der die Emulsionen ausschließlich mit Glas in Berührung kommen. Die Tröpfchenradien in den mit dieser Apparatur hergestellten Emulsionen nähern sich mit steigender Emulgierzeit Grenzwerten, die von der Zusammensetzung des Emulgiergemischs und der Umdrehungszahl des Rotors abhängen. Bei 4000 Umdrehungen pro Minute sind diese Grenzradien, d. h. die unter den gewählten Versuchsbedingungen überhaupt möglichen, kleinsten Tröpfchenradien, nach einer Emulgierzeit von 30 Minuten erreicht. Sedimentationsversuche und Messungen der Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld nach der Methode der wandernden Grenze sowie Beobachtungen im Ultramikroskop zeigen, daß die so erhaltenen Emulsionen monodispers sind. In der vorliegenden Arbeit soll zunächst an dem System Petroleum in wässeriger Natriumoleatlösung die Abhängigkeit der Grenzradien von der Kohlenwasserstoffmenge und der Emulgatorkonzentration untersucht werden.

### Petroleumemulsionen in wässeriger Lösung von Natriumoleat

Die verwandten Chemikalien und Herstellung der Emulsionen:

Petroleum. Handelspetroleum wurde wiederholt mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, bis nach fünfmaliger Erneuerung der Schwefelsäure keine Gelbfärbung mehr auftrat, dann mit Sodalösung und Wasser gewaschen, über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Verwandt wurde die Fraktion von 90°—140° C bei 17 mm Druck. Spez. Gew. bei $25°: 0{,}8116_4$.

Wasser. Bidestilliertes Wasser von der spez. Leitfähigkeit $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ Ohm$^{-1}$ und der Oberflächenspannung 72,44 Dyn/cm.

Natriumoleat. Als Ausgangsprodukt diente fraktioniert destillierte Ölsäure. Sie wurde über das Bleisalz gereinigt und dann einer Hochvakuumdestillation unterworfen. Das so erhaltene Produkt zeigte einen hohen Reinheitsgrad. Die Titration mit NaOH ergab:
2,045 mMol Ölsäure verbrauchten 2,048 mMol NaOH.
Die Ölsäure wurde mit alkoholischer NaOH neutralisiert, das so erhaltene Natriumoleat dreimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Schmp.: 233°—235°.

Bei der Herstellung der Emulsionen wurde das Emulgiergefäß mit Kribbe, Rotor, Deckel und Schaumtrichter auf einer Tafelwaage (Empfindlichkeit 100 mg) austariert, darauf eine abgewogene Menge frisch bereiteter wässeriger Natriumoleatlösung in das Gefäß gegeben und eine bestimmte Anzahl cm³ Petroleum zugesetzt. Nach der Zusammensetzung der Apparatur erfolgte dann, entsprechend den Ergebnissen der I. Mitteilung (2), bei allen folgenden Versuchen die Emulgierung durch 30 Minuten langes Rotieren mit 4000 Umdrehungen pro Minute bei 25° C. Bei dieser Tourenzahl und Rotationsdauer ist bei allen folgenden Ansätzen der Grenzradius erreicht, wovon wir uns überzeugten. Durch Rückwägung der Emulgierapparatur samt Emulsion ergab sich der Verdunstungsverlust.

### Meßergebnisse

Ausbeute: Es war wegen des niedrigen Dampfdrucks des Petroleums anzunehmen, daß während der Emulgierung lediglich Wasser verdunstete.

Folgende beide Versuche zeigen die Berechtigung zu dieser Annahme: Es wurde einmal nur Petroleum, das andere Mal nur Wasser in die Apparatur gefüllt. Der Rotor lief jedesmal 30 Minuten mit 4000 Umdr./Min.

| | Petroleum | Wasser |
|---|---|---|
| Gewicht vorher | 202,9 | 249,7 |
| Gewicht nachher | 202,8 | 247,6 |
| verdunstet | 0,1 g | 2,1 g |

Da außerdem auf keiner der hergestellten Emulsionen sich undispergiertes Petroleum abschied, war also das gesamte in das Emulgiergemisch gegebene Petroleum in disperser Form in der entstandenen Emulsion enthalten. Die Ausbeute (Gramm disperser Kohlenwasserstoff aus 100 g Eingesetztem) betrug demnach bei allen Petroleumemulsionen $A = 100\%$.

Tröpfchenzahl und Tröpfchenradius: Unmittelbar nach der Herstellung wurden die Emulsionen*) in passender Verdünnung im Immersions-Ultramikroskop nach Zsigmondy in der üblichen Weise ausgezählt (3). Aus der Teilchenzahl, der Gesamtmenge des Petroleums und seinem spez. Gew. ergab sich dann der Teilchen-

*) Es handelt sich immer um Ö./W.-Emulsionen

radius. In Tab. 1 sind die Meßdaten zusammengestellt.

Drei Messreihen mit 17, 30 und 50 Volumprozenten Petroleum wurden ausgeführt und in jeder die Natriumoleatkonzentration innerhalb mehrerer Zehnerpotenzen variiert.

Tabelle 1

Petroleum/Natriumoleat-Emulsionen (30 Minuten bei 4000 Umdr./Min.) Teilchenzahl und Teilchenradius.

| Nr. | e | s | w | Vol. Proz. | $c \cdot 10^3$ | $\nu \cdot 10^{-14}$ | $r \cdot 10^7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 21 | 0,0008 | 14,33 | 85,67 | 17,09 | 0,003 | — | — |
| 22 | 0,0110 | 14,51 | 85,50 | 17,30 | 0,422 | 0,46 | 452 |
| 23 | 0,0175 | 14,75 | 85,23 | 17,57 | 0,674 | 0,97 | 355 |
| 24 | 0,0258 | 14,76 | 85,22 | 17,58 | 0,993 | 1,94 | 282 |
| 25 | 0,0423 | 14,76 | 85,19 | 17,59 | 1,63 | 5,90 | 195 |
| 26 | 0,0693 | 14,59 | 85,34 | 17,39 | 2,67 | 10,93 | 158 |
| 27 | 0,1052 | 14,23 | 85,67 | 16,97 | 4,03 | 14,37 | 143 |
| 28 | 0,1055 | 14,24 | 85,66 | 16,98 | 4,04 | 16,50 | 136 |
| 29 | 0,1124 | 14,53 | 85,35 | 17,32 | 4,32 | 18,55 | 132 |
| 30 | 0,1323 | 14,73 | 85,14 | 17,55 | 5,10 | 19,86 | 130 |
| 31 | 0,1406 | 14,50 | 85,36 | 17,29 | 5,40 | 20,33 | 128 |
| 32 | 1,0349 | 14,05 | 84,92 | 16,76 | 39,55 | 23,11 | 121 |
| 33 | 1,0400 | 14,19 | 84,77 | 16,93 | 39,81 | 28,56 | 114 |
| 34 | 2,1816 | 14,08 | 83,74 | 16,80 | 83,41 | 26,21 | 117 |
| 35 | 4,1578 | 14,11 | 81,73 | 16,84 | 159,01 | 30,69 | 111 |
| 36 | 0,0260 | 26,16 | 73,81 | 30,39 | 1,16 | 1,20 | 400 |
| 37 | 0,0442 | 26,17 | 73,79 | 30,39 | 1,97 | 3,22 | 288 |
| 38 | 0,0749 | 26,10 | 73,82 | 30,32 | 3,33 | 7,66 | 216 |
| 39 | 0,1507 | 26,17 | 73,68 | 30,40 | 6,71 | 16,19 | 168 |
| 40 | 0,3086 | 26,05 | 73,64 | 30,27 | 13,71 | 27,95 | 140 |
| 41 | 0,8910 | 25,83 | 73,28 | 30,02 | 39,46 | 50,91 | 114 |
| 42 | 0,0291 | 45,64 | 54,33 | 50,85 | 1,76 | 1,90 | 413 |
| 43 | 0,0553 | 45,78 | 54,17 | 50,99 | 3,35 | 5,38 | 293 |
| 44 | 0,1126 | 45,44 | 54,45 | 50,64 | 6,78 | 16,25 | 202 |
| 45 | 0,1673 | 45,56 | 54,27 | 50,77 | 10,09 | 24,51 | 176 |
| 46 | 0,3337 | 45,33 | 54,34 | 50,54 | 20,05 | 44,76 | 144 |
| 47 | 0,6665 | 44,72 | 54,62 | 49,91 | 39,60 | 64,05 | 127 |
| 48 | 1,3766 | 44,91 | 53,71 | 50,11 | 82,08 | 95,72 | 111 |
| 49 | 2,7171 | 44,05 | 53,23 | 49,24 | 159,51 | 99,78 | 109 |

e, s, w : Gramm Na-Oleat, Petroleum, Wasser in 100 g Emulsion
Vol% : Volumprozente Petroleum in der Emulsion
c : Grammäquival. Na-Oleat in 1000 g wässeriger Na-Oleatlösung
$\nu$ : Teilchenzahl in 100 g Emulsion
r : Radius der Emulsionströpfchen in cm.

Das zu emulgierende Gemisch mit der geringsten Emulgatorkonzentration, Versuch Nr. 21, war nicht in eine Emulsion zu verwandeln. Es entmischte sich immer sofort nach Stillsetzen des Rotors. Nr. 22, mit der nächst höheren Emulgatorkonzentration, koagulierte nach zweitägigem Stehen. Die Natriumoleatkonzentration $c = 0{,}4$ mg-Äquivalente i. L. ist also für 17 Volumprozente Petroleum enthaltendes Emulgiergemisch die niedrigste Seifenkonzentration, bei der noch eine wenigstens kurze Zeit beständige Emulsion entstand.

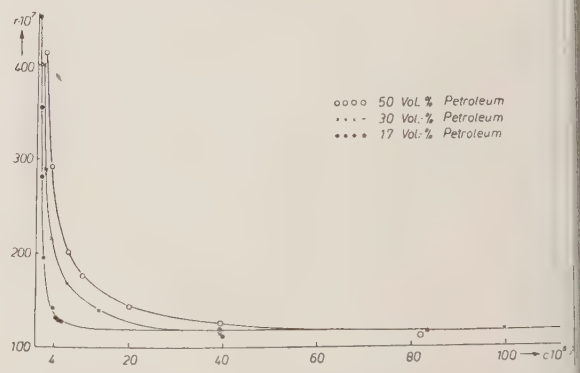


Abb. 1 Petroleum/Na-Oleat-Emulsionen. Abhängigkeit des Tröpfchenradius von der Emulgatorkonzentration

In Abb. 1 ist der Tröpfchenradius in Abhängigkeit von der Konzentration c des Emulgators eingetragen. Es zeigt sich, daß der Tröpfchenradius mit steigender Emulgatormenge in der wässerigen Phase zunächst stark und dann immer schwächer abnimmt. Er fällt umso kleiner aus, je weniger Petroleum und je mehr Emulgator im Ansatz verwandt werden. Bei allen drei Versuchsreihen verschiedenen Petroleumgehalts wird bei steigendem Emulgatorgehalt schließlich ein Endwert erreicht und zwar bei niedrigem Petroleumgehalt, bei einer geringeren Emulgatorkonzentration als bei höherem Petroleumgehalt, unabhängig aber von der Petroleummenge immer der gleiche Endwert. Die Emulgatorkonzentrationen, bei denen dieser Endwert von den drei durch ihren Petroleumgehalt unterschiedenen Emulsionsgruppen erreicht wird, sind die folgenden:

| Vol. Proz. Petrol. | Emulgatorkonzentration beim Erreichen des Endwertes |
|---|---|
| 17 | etwa $10 \cdot 10^{-3}$ Gr. Äquival./L. |
| 30 | etwa 32 „ „ |
| 50 | etwa 60 „ „ |

Diese Emulgatorkonzentration bei Erreichen des Endwertes liegt bei der Versuchsreihe mit 17 Vol% Petroleum bei 10 mg-Äquivalenten Natriumoleat im Liter wässeriger Lösung, also sehr nahe bei der kritischen

Konzentration $c_k$ von Natriumoleatlösungen. Es spricht manches dafür, daß die Emulgatorkonzentration beim Erreichen des Endwertes der Grenzradien und $c_k$ zusammenfallen. Man muß berücksichtigen, daß in Tab. 1 und Abb. 1 die Emulgatorkonzentration sich auf die wässerige Phase des Ansatzes und nicht auf die der Emulsion bezieht. Die Konzentration des Emulgators in der wässerigen Phase der fertigen Emulsion muß wegen der Adsorption des Emulgators durch die Tröpfchen kleiner sein als im Ansatz. Infolgedessen muß sich die kritische Emulgatorkonzentration bei den Emulsionen mit höherem Prozentgehalt an Petroleum zu höheren Natriumoleatkonzentrationen hin verschieben.

### Weitere Emulsionssysteme

In der gleichen Apparatur und unter den gleichen Bedingungen wie die soeben beschriebenen Petroleum/Natriumoleat-Emulsionen wurden folgende Emulsionen hergestellt:

Petroleum in wässeriger Lösung von Monopolbrillantöl
Petroleum in wässeriger Lösung von Natriumlaurat
Dekalin in wässeriger Lösung von Natriumoleat
Dekalin in wässeriger Lösung von Monopolbrillantöl
Heptan in wässeriger Lösung von Natriumoleat

Die verwandten Chemikalien:

Petroleum, Natriumoleat u. Wassers. S. 77

Dekalin. Es handelt sich um cis-Dekalin vom Sdp. 193,2°—194°. Spezifisches Gewicht bei 25°: $0{,}8826_4$.

Heptan. Verwandt wurde ein sehr sorgfältig fraktioniertes n-Heptan vom Sdp. 98,2°. Spez. Gew. bei 25°: $0{,}6785_2$.

Monopolbrillantöl NFE. Ein von der Firma Stockhausen, Krefeld, freundlich zur Verfügung gestelltes, sehr reines, sulfoniertes Rizinusöl, das mit Natronlauge sorgfältig neutralisiert war. Zur Berechnung der Konzentration ist die Formel (4) $C_{16}H_{30}O_7S\,Na_2$ benutzt worden.

Natriumlaurat. Hergestellt durch Neutralisieren von Laurinsäure puriss. (Kahlbaum) mit der äquivalenten Menge Natronlauge. Das dreimal umkristallisierte Produkt wurde bei 50° im Vakuum getrocknet. Schmp. 254°—258°.

Tab. 2 gibt die Messdaten wieder.

Bei den Petroleum- und Dekalin-Emulsionen ist die Ausbeute A gleich 100%, da praktisch kein Kohlenwasserstoff verdunstet. Bei n-Heptan sind die A-Werte durch Verdunstung niedriger. Es wurde auch hier in keinem Fall beobachtet, daß nicht emulgier-

Tabelle 2

Tröpfchenzahl, Tröpfchenradius und Ausbeute in Ö/W-Emulsionen.

| | Nr. | e | s | w | Vol. Proz. | $c \cdot 10^3$ | $\nu \cdot 10^{-14}$ | $r \cdot 10^7$ | A |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Petroleum/Monopolbrillantöl | 50 | 0,0099 | 17,24 | 82,75 | 20,43 | 0,29 | 0,27 | 571 | 100 |
| | 51 | 0,0166 | 17,08 | 82,90 | 20,24 | 0,48 | 1,02 | 367 | 100 |
| | 52 | 0,0256 | 17,06 | 82,92 | 20,22 | 0,75 | 2,4 | 273 | 100 |
| | 53 | 0,0426 | 17,05 | 82,91 | 20,20 | 1,25 | 4,7 | 220 | 100 |
| | 54 | 0,0671 | 16,96 | 82,97 | 20,11 | 1,96 | 5,5 | 208 | 100 |
| | 55 | 0,0863 | 17,09 | 82,82 | 20,26 | 2,53 | 9,5 | 174 | 100 |
| | 56 | 0,2653 | 16,93 | 82,80 | 20,07 | 7,75 | 11,3 | 164 | 100 |
| | 57 | 0,5001 | 16,86 | 82,63 | 20,00 | 14,59 | 13,1 | 156 | 100 |
| | 58 | 0,8414 | 16,66 | 82,50 | 19,76 | 24,48 | 13,9 | 152 | 100 |
| | 59 | 1,6991 | 16,67 | 81,63 | 19,77 | 49,44 | 16,7 | 143 | 100 |
| | 60 | 3,9264 | 16,91 | 79,17 | 20,04 | 114,57 | 22,5 | 130 | 100 |
| Petroleum/Natriumlaurat | 61 | 0,0085 | 17,14 | 82,86 | 20,31 | 0,46 | 0,39 | 505 | 100 |
| | 62 | 0,0183 | 17,09 | 82,89 | 20,25 | 0,99 | 1,07 | 361 | 100 |
| | 63 | 0,0416 | 17,15 | 82,81 | 20,32 | 2,26 | 3,2 | 251 | 100 |
| | 64 | 0,0672 | 17,15 | 82,78 | 20,32 | 3,65 | 4,4 | 225 | 100 |
| | 65 | 0,0843 | 17,12 | 82,79 | 20,29 | 4,58 | 5,3 | 212 | 100 |
| | 66 | 0,1247 | 17,12 | 82,76 | 20,28 | 6,77 | 5,6 | 208 | 100 |
| | 67 | 0,1684 | 17,09 | 82,75 | 20,25 | 9,13 | 6,1 | 204 | 100 |
| | 68 | 0,2670 | 17,07 | 82,66 | 20,23 | 14,49 | 6,2 | 200 | 100 |
| | 69 | 0,4218 | 17,12 | 82,46 | 20,29 | 22,89 | 5,4 | 211 | 100 |
| | 70 | 0,8491 | 17,23 | 81,92 | 20,42 | 46,15 | 10,1 | 171 | 100 |
| Dekalin/Natriumoleat | 71 | 0,0103 | 17,91 | 82,08 | 19,82 | 0,41 | 0,38 | 505 | 100 |
| | 72 | 0,0166 | 18,27 | 81,71 | 20,21 | 0,67 | 0,42 | 488 | 100 |
| | 73 | 0,0424 | 18,30 | 81,65 | 20,25 | 1,71 | 0,69 | 416 | 100 |
| | 74 | 0,1062 | 18,44 | 81,46 | 20,39 | 4,28 | 1,17 | 349 | 100 |
| | 75 | 0,2571 | 18,24 | 81,51 | 20,18 | 10,33 | 1,76 | 304 | 100 |
| | 76 | 0,4128 | 18,19 | 81,39 | 20,13 | 16,58 | 2,5 | 269 | 100 |
| | 77 | 0,8166 | 18,14 | 81,05 | 20,06 | 32,77 | 3,2 | 248 | 100 |
| | 78 | 0,8341 | 18,38 | 80,78 | 20,33 | 33,57 | 3,1 | 251 | 100 |
| | 79 | 1,6493 | 17,92 | 80,43 | 19,83 | 66,00 | 7,0 | 191 | 100 |
| | 80 | 4,1605 | 18,36 | 77,48 | 20,31 | 167,40 | 24,5 | 126 | 100 |
| Dekalin/Monopolbrillantöl | 81 | 0,0142 | 18,48 | 81,51 | 20,43 | 0,42 | 0,42 | 492 | 100 |
| | 82 | 0,0201 | 18,50 | 81,48 | 20,45 | 0,60 | 0,28 | 562 | 100 |
| | 83 | 0,0413 | 18,53 | 81,43 | 20,49 | 1,23 | 0,41 | 495 | 100 |
| | 84 | 0,0834 | 18,45 | 81,47 | 20,40 | 2,48 | 0,60 | 437 | 100 |
| | 85 | 0,1659 | 18,45 | 81,39 | 20,40 | 4,93 | 0,77 | 401 | 100 |
| | 86 | 0,4260 | 18,38 | 81,20 | 20,32 | 12,65 | 1,21 | 344 | 100 |
| | 87 | 0,8075 | 18,35 | 80,89 | 20,24 | 23,96 | 1,47 | 323 | 100 |
| | 88 | 0,8123 | 18,35 | 80,83 | 20,30 | 24,12 | 1,83 | 300 | 100 |
| | 89 | 1,6659 | 18,20 | 80,14 | 20,13 | 49,29 | 2,9 | 258 | 100 |
| | 90 | 5,9511 | 18,23 | 77,82 | 20,17 | 117,16 | 6,1 | 201 | 100 |
| Heptan/Natriumoleat | 91 | 0,0884 | 13,68 | 86,23 | 18,93 | 3,37 | 0,24 | 589 | 91,5 |
| | 92 | 0,1787 | 13,92 | 85,91 | 19,24 | 6,82 | 0,38 | 505 | 94,4 |
| | 93 | 0,5200 | 13,89 | 85,59 | 19,21 | 19,83 | 0,62 | 429 | 94,4 |
| | 94 | 0,5344 | 13,94 | 85,53 | 19,27 | 20,40 | 0,68 | 416 | 94,7 |
| | 95 | 0,8676 | 13,94 | 85,19 | 19,27 | 33,11 | 1,17 | 348 | 94,7 |
| | 96 | 0,9054 | 13,97 | 85,13 | 19,30 | 34,57 | 1,12 | 353 | 95,3 |

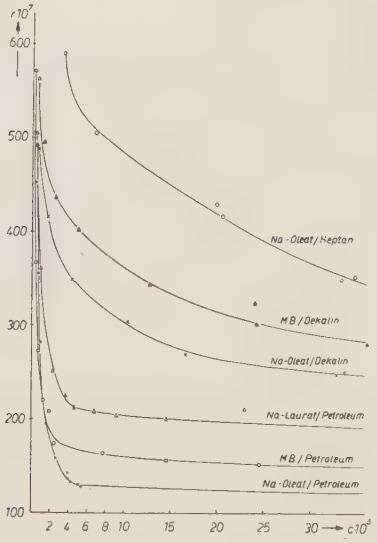


Abb. 2 Abhängigkeit des Tröpfchenradius in Kohlenwasserstoff-Emulsionen von der Emulgatorkonzentration

ter Kohlenwasserstoff auf der Emulsion schwamm.

In Abbildung 2 sind die Tröpfchenradien in den Emulsionen in Abhängigkeit von den Emulgatorkonzentrationen dargestellt. Die Kurve für Petroleum/Natriumoleat-Emulsionen mit 17 Vol% disperser Phase ist noch einmal mit eingezeichnet.

Betrachtet man zunächst die Petroleumemulsionen, so zeigt sich, daß von den drei verschiedenen Emulgatoren Natriumoleat, Monopolbrillantöl und Natriumlaurat das Natriumoleat der wirksamste Emulgator ist; er ergibt den kleinsten Tröpfchenradius, d. h. die feinteiligsten Petroleumemulsionen. Auch beim Dekalin ist das Natriumoleat am wirksamsten. Von den drei Kohlenwasserstoffen ist das Petroleum am leichtesten, das Heptan am schwersten emulgierbar. Die Zerteilbarkeit hängt von beidem, vom Emulgator und von dem zu zerteilenden Stoff ab. Es hat den Anschein, als ob die Natur des Kohlenwasserstoffs den dominierenden Einfluß hätte.

Eine Größe, die ebenfalls sowohl von der Natur des Emulgators als auch von der Natur der zu emulgierenden Flüssigkeit abhängt, ist die Grenzflächenspannung. Ihr wird allgemein eine wichtige, wenn nicht sogar dominierende Rolle bei der Emulgierung zugemessen. Es ist darum an den gleichen Systemen unter Verwendung derselben Substanzen wie bei den im vorigen besprochenen Emulsionen die Grenzflächenspannung Kohlenwasserstoff/wässerige Emulgatorlösung bestimmt worden.

## Messung der Grenzflächenspannung

Die Grenzflächenspannung zwischen wässeriger Emulgatorlösung und der zu dispergierenden Flüssigkeit wurde nach zwei Methoden bestimmt, der Steighöhenmethode in Kapillaren und der Tropfengewichtsmethode.

Die Messungen der Steighöhen wurden im Thermostaten bei 25° ± 0,02°C ausgeführt.

Aus den Meßdaten errechnen sich die σ-Werte nach

$$\sigma = \frac{r(d_I - d_{II})}{2}\left(h + \frac{r}{3}\right) \text{ Dyn cm}^{-1}$$

r = Radius der Kapillare
$d_I$-$d_{II}$ = Differenz der spezifischen Gewichte von Emulgatorlösung und Kohlenwasserstoff
h = Steighöhe

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung nach der Tropfengewichtsmethode erfolgte mit der Donnanschen Tropfpipette[5]). Es wurde im Thermostaten bei 25° C die Zahl der Kohlenwasserstofftropfen für ein genau bestimmtes Auslaufvolumen gemessen. Dabei ergab sich, daß die Tropfenzahl von einer Tropfgeschwindigkeit von 1 Tropfen in 13 Sekunden ab einen konstanten Wert erreichte. Alle Zählungen sind darum mit einer Tropfgeschwindigkeit von 1 Tropfen in 15 Sekunden durchgeführt worden. Mit dem spezifischen Gewicht des Kohlenwasserstoffs erhält man dann das Tropfengewicht und daraus nach Lohnstein[6]) die Grenzflächenspannung nach

$$\sigma = \frac{g}{2\pi r}\cdot\frac{1}{f\left(\frac{r}{a}\right)} \text{ Dyn cm}^{-1}$$

g = Tropfengewicht
r = Radius der Austropfspitze; bei der von uns verwandten Apparatur ist r = 0,0323 cm.

Die Funktion f(r/a) nimmt für r/a < 0,1 die Form

$$f\left(\frac{r}{a}\right) = 1 - 1{,}14\left(\frac{r}{a}\right)^{2,3} + 0{,}49\,\frac{r}{a}$$

an, worin

$$a = \sqrt{\frac{2\sigma}{d_I - d_{II}}}$$

Aus den drei Gleichungen erhält man σ durch sukzessive Annäherung.

In Abb. 3 sind die erhaltenen Meßergebnisse für σ nach beiden Methoden dargestellt.

Die nach den beiden Methoden erhaltenen σ-Werte stimmen also nicht überein.

Die Experimente zeigten, daß die Meßergebnisse nach der Steighöhenmethode recht schlecht reproduzierbar waren. Obgleich die Kapillaren vor jeder Messung mit einer warmen Lösung von Natriumbichromat in Schwefelsäure behandelt und in bidestilliertem Wasser gewässert wurden, blieben die Benetzungsschwierigkeiten auch bei Anwendung verschiedener Glassorten unüberwindlich. Bei den konzentrierten Natriumoleatlösungen wurde die Niveaudiffe-

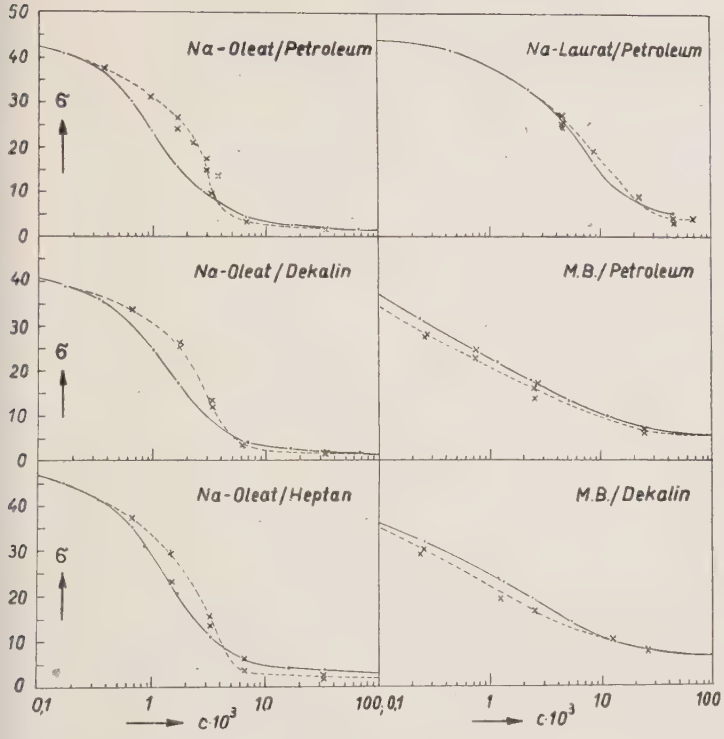


Abb. 3 Abhängigkeit der Grenzflächenspannung Kohlenwasserstoff/Emulgatorlösung von der Emulgatorkonzentration. Gestrichelte Linie: Steighöhenmethode; ausgezogene Linie: Tropfengewichtsmethode

renz erst nach 30 bis 60 Minuten konstant. Bei Verdünnungen bis zu 0,3 mg-Äquivalenten/Liter war die Konstanz nach 120 bis 180 Minuten, bei den Verdünnungen zwischen 0,3 und 6 mg-Äquivalenten/Liter sogar erst nach 24 bis 28 Stunden erreicht. Das zuletzt genannte Konzentrationsgebiet ist das Trübungsgebiet wässeriger Natriumoleatlösungen unterhalb der kritischen Konzentration. Hier scheiden sich zum Teil feste, wahrscheinlich saure Seifen aus. Es ist einleuchtend, daß dadurch die Benetzungsverhältnisse an der Kapillarwandung stark geändert werden.

Die Messungen mit Natriumlauratlösungen verliefen analog.

Bei den Monopolbrillantlösungen wurde konstante Steighöhe ebenfalls erst nach 4 bis 5 Stunden erreicht. Auch hier ist die Reproduzierbarkeit sehr unbefriedigend.

Die Werte beider Methoden für die Grenzflächenspannung Kohlenwasserstoff/reines Wasser weichen um weniger als 1% voneinander ab (s. Abb. 3). Bei hohen Konzentrationen der Natriumoleat- und Natriumlauratlösungen betragen die Unterschiede 10% bis 20%. Im oben genannten Trübungsgebiet von Natriumoleat und Natriumlaurat ergeben sich Differenzen bis zu 100%. Hier sind die Steighöhenwerte sicher falsch. Die Messungen an Monopolbrillantöllösungen ergeben für alle Konzentrationen bei der Steighöhenmethode um 8% bis 10% niedrigere Werte als bei der Tropfengewichtsmethode.

Die kapillare Steighöhenmethode ist demnach zu Messungen dieser Art ungeeignet. Anders die Tropfenmethode. Sie liefert sehr gut reproduzierbare Werte.

Die Grenzflächenspannungen zwischen Petroleum und Wasser und zwischen Dekalin und Wasser sanken mit der Zeit sehr stark ab. Vierzehn Tage nach der Destillation war der σ-Wert gegen Wasser bei beiden Flüssigkeiten auf etwa $^2/_3$ seines An-

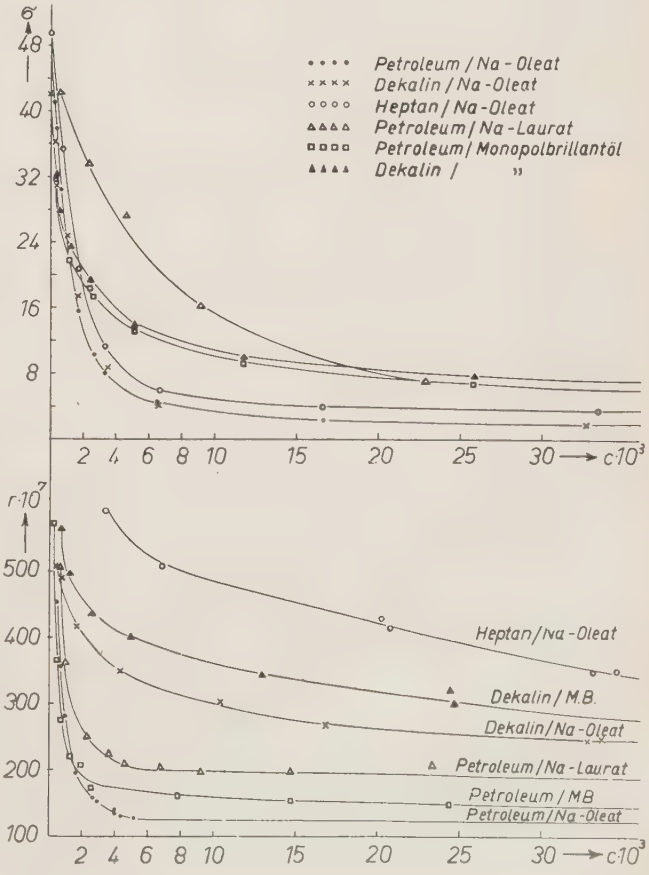


Abb. 4 Grenzflächenspannung und Tröpfchenradius in Abhängigkeit von der Emulgatorkonzentration

fangswertes abgesunken. Es muß darum zu den Messungen immer frisch destilliertes Petroleum bzw. Dekalin verwendet werden. Bei dem sehr reinen Heptan konnte ein Absinken der Grenzflächenspannung gegen Wasser mit der Zeit nicht beobachtet werden.

Im folgenden werden nur die nach der Tropfengewichtsmethode bestimmten Grenzflächenspannungen benutzt.

Abb. 4 bringt in zwei Darstellungen übereinander den Radius der Emulsionströpfchen und die Grenzflächenspannung Kohlenwasserstoff/Emulgatorlösung in Abhängigkeit von der Konzentration der Emulgatorlösung. Die Diagramme zeigen ähnlichen Kurvenhabitus in beiden Gruppen, die Kurven haben jedoch nicht die gleiche Reihenfolge. Stellt man aus dem Diagramm Paare von Kohlenwasserstoff und Emulgator einander gegenüber, wie in Tabelle 3, so sieht man, daß $\sigma$ keineswegs mit r symbat geht. Die Grenzflächenspannungen Petroleum/Natriumoleat und Dekalin/Natriumoleat haben nahezu den gleichen Wert. Der Tröpfchenradius in der Petroleum/Natriumoleat-Emulsion ist aber nur etwa halb so groß wie der in der Dekalin/Natriumoleat-Emulsion. Noch überraschender ist das Ergebnis bei dem Emulsionspaar Petroleum/Monopolbrillantöl und Heptan/Natriumoleat. Die Grenzflächenspannung

Tabelle 3

Grenzflächenspannung und Tröpfchenradius in K.-W.-Emulsionen

| | $\sigma$ (c=20) | $r \cdot 10^7$ |
|---|---|---|
| Petroleum/Natriumoleat | 2,5 | 125 |
| Dekalin/Natriumoleat | 2,5 | 260 |
| Petrol./Monopolbrillantöl | 7,5 | 150 |
| Heptan/Natriumoleat | 4,0 | 420 |

bei Petroleum/Monopolbrillantöl ist beinahe doppelt so groß wie diejenige bei Heptan/Natriumoleat, der Teilchenhalbmesser ist aber umgekehrt bei Heptan/Natriumoleat-Emulsionen fast dreimal so groß wie bei den Petroleum/Monopolbrillantöl-Emulsionen. Es zeigt sich also, daß die Grenzflächenspannung nicht verantwortlich für die Teilchengröße in Emulsionen ist. Überzeugend geht das aus Abb. 5 hervor, in der die Größen $\sigma$ und r für die von uns gemessenen Emulsionen gegeneinander aufgetragen sind. Für dieselbe Grenzflächenspannung ergeben sich nicht die gleichen, sondern verschiedene Radien. Eine folgende Arbeit wird zeigen, daß auch der Einfluß

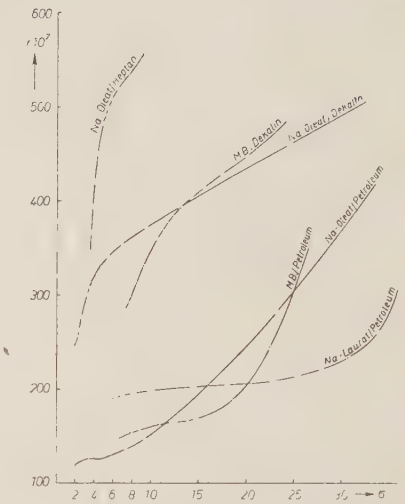


Abb. 5 Grenzflächenspannung und Tröpfchenradius in KW-Emulsionen

der elektrischen Aufladung der Emulsionströpfchen auf die Grenzflächenspannung an diesem Bild nichts Wesentliches ändert.

Dagegen hat die Natur des Kohlenwasserstoffs einen dominierenden Einfluß auf die Teilchengröße. Denn in Abb. 5 liegen die Emulsionen desselben Kohlenwasserstoffs trotz verschiedener Emulgatoren immer in Gruppen beieinander. In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß der reinste, also einheitlichste Kohlenwasserstoff, das n-Heptan, zu den grobteiligsten Emulsionen führt. Untersuchungen an Kohlenwasserstoff-Gemischen über die Abhängigkeit der Emulgierbarkeit vom Reinheitsgrad des Kohlenwasserstoffs, insbesondere aber über die Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens einer Flüssigkeit von ihrem Reinheitsgrad, sind im Gange.

Zusammenfassung

Es wird an Emulsionen mit verschiedenen Komponenten die Abhängigkeit der Tröpfchengröße von der Emulgatorkonzentration in der intermizellaren Flüssigkeit und von der Grenzflächenspannung gemessen. Hierfür ist, wie sich ergab, die Grenzflächenspannung nicht das Wesentliche, vielmehr ist die Natur der zu dispergierenden Flüssigkeit von dominierendem Einfluß.

Literaturverzeichnis

1) Jürgen-Lohmann, L., Kolloid-Z. **124**, 41 (1951).
2) Jürgen-Lohmann, L., loc. cit.
3) s. z. B. Wintgen, R. u. L. Jürgen-Lohmann, Kolloid-Z. **122**, 146 (1951).
4) Lange, O., Technik der Emulsionen, (Berlin 1929).
5) Donnan, F. G. u. H. E. Potts, Kolloid-Z. **7**, 208 (1910).
6) Lohnstein, T., Z. physik. Chem. **64**, 686 (1908).

*Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz*

# Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen

## I. Teil

*Von G. Porod*

*Mit 13 Abbildungen*

(Eingegangen am 24. September 1951)

## Einleitung

Vor etwa 20 Jahren beobachteten mehrere Forscher (1) unabhängig voneinander an verschiedenen Präparaten eine Abbeugung von Röntgenstrahlen unter kleinen Winkeln. Dieser Effekt, der als Kleinwinkelstreuung bezeichnet wird, wurde bald als Folge von Inhomogenitäten in kolloiden Dimensionen erkannt. Das weitere Studium dieser Erscheinung führte zu dem Ergebnis, daß es zumindest in verdünnten kolloiden Systemen möglich sein muß, aus der Kleinwinkelstreuung Aufschluß über die Größe und in weniger durchsichtiger Weise auch über die Gestalt von kolloiden Teilchen zu erhalten. Nach den grundlegenden Arbeiten von A. Guinier (2) und dem weiteren Ausbau der Theorie durch O. Kratky (3), Shull und Roess (4), den Verfasser (5) u. a. dürfte dieses Problem in theoretischer Hinsicht wohl einen vorläufigen Abschluß erreicht haben.

Während die genannten Arbeiten die Streuung an Einzelteilchen behandeln und die Phasenbeziehungen zwischen den Teilchen vernachlässigen, hat O. Kratky (6) etwa gleichzeitig mit der oben zitierten Untersuchung von Guinier die theoretische Interpretation der Kleinwinkelstreuung an dichtgepackten Systemen begonnen und dabei die interferenzmäßige Wechselwirkung der Teilchen in den Vordergrund gestellt. Dieser Gesichtspunkt hat bisher zu wenig Beachtung gefunden. Vielmehr steht die Mehrzahl der Kleinwinkelforscher, insbesondere R. Hosemann (7), auf dem Standpunkt, daß auch bei dichten kolloiden Systemen die Phasenbeziehungen zwischen den Teilchen in der Regel vernachlässigt werden können. Diese Divergenz der Auffassungen hat vor allem bei der Auswertung der Kleinwinkelstreuung der Zellulose zu widersprechenden Resultaten geführt. Unter diesen Umständen schien es wünschenswert, den ganzen Fragenkomplex der Beugung von Röntgenstrahlen an dichtgepackten kolloiden Systemen von einem möglichst allgemeinen Gesichtspunkt aus zu behandeln.

Dies ist auch das Ziel der vorliegenden Arbeit. Sie behandelt die Grundzüge der Kleinwinkelstreuung von dichten Systemen, soweit dabei die interpartikuläre Interferenz die wesentliche Rolle spielt, ohne einen Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, was bei der Vielgestaltigkeit des Problems auch kaum möglich wäre. Besonderer Wert soll darauf gelegt werden aufzuzeigen, in welchen Fällen und wie weit eine sinnvolle Auswertung der Kleinwinkelstreuung überhaupt möglich ist. Trotzdem werden aber auch allgemeine Beziehungen, die einer unmittelbaren Anwendung derzeit nicht fähig erscheinen, angegeben werden, soweit es für eine einheitliche Darstellung der Theorie nötig ist. Entsprechend dem allgemeinen Charakter der Arbeit haben die nach den einzelnen Kapiteln gebrachten experimentellen Daten nur die Bedeutung von Musterbeispielen. Längere mathematische Ableitungen sind in einem eigenen Anhang zusammengefaßt.

Der vorliegende erste Teil behandelt die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Kleinwinkelstreuung und den Spezialfall mizellarer Systeme. Der anschließend erscheinende zweite Teil wird den konzentrierten Lösungen und Haufwerken von kolloiden Partikeln gewidmet sein.

## I. Allgemeine Prinzipien der Röntgenkleinwinkelstreuung

### 1. Voraussetzungen

Soweit nicht ausdrücklich anders bemerkt, sind in dieser Arbeit stets folgende Voraussetzungen als gültig angenommen:

1. Es gilt die klassische Streutheorie nach J. J. Thomson und P. Debye, d. h. es wird nur die kohärente Streustrahlung berücksichtigt. Vernachlässigt werden demnach:
   a) die inkohärente (Compton-) Streuung
   b) Brechung und Totalreflexion
   c) Mehrfachstreuung und Zusatzabsorption durch die Kleinwinkelstreuung.

2. Die Berechnung der Streuung erfolgt mit Hilfe der Strahlenoptik u. zw. auf Grund der Fraunhoferschen Näherung.
3. Das kolloide System bestehe aus zwei durch eine Grenzfläche getrennten Phasen von verschiedener, aber innerhalb jeder Phase konstanter Elektronendichte, die als gleichmäßig verschmiert anzusehen ist.

Die Voraussetzungen 1. und 2. entsprechen im wesentlichen den in der Kristallstrukturanalyse üblichen. Ihre glänzende Bewährung auf diesem Gebiet dürfte ihre Verwendung für die theoretische Behandlung der Kleinwinkelstreuung hinlänglich rechtfertigen. Die Comptonstreuung ist in unserem Fall schon deswegen sicher zu vernachlässigen, weil hier nur kleine Streuwinkel betrachtet werden, wo sie gegenüber der kohärenten Streuung auf jeden Fall unmerklich wird. Dagegen kann die Mehrfachstreuung bei stark streuenden Präparaten großer Dicke unter Umständen das Ergebnis sehr wesentlich beeinflussen, wie Ritland, Kaesberg und Beemann (8) gezeigt haben. Durch die Verwendung eines genügend dünnen Präparates läßt sie sich aber mit hinreichender Genauigkeit ausschalten.

Die unter (3) gegebene Definition eines kolloiden Systems ist natürlich eine stark idealisierte Abstraktion, die aber für unsere Zwecke ausreichen dürfte. Man sieht dies am besten ein, wenn man sich die kolloiden Teilchen als kleine Kriställchen vorstellt (wie es in Wirklichkeit auch meist der Fall ist). Dann gibt jede Elektronendichtewelle einen Reflex bei dem der Wellenlänge zugeordneten Braggschen Winkel. Die Kleinwinkelstreuung kann als der Reflex (0, 0, 0) aufgefaßt werden und hängt demnach nur von der mittleren Elektronendichte ab. Da die Feinstruktur keinen Einfluß auf die Kleinwinkelstreuung hat, ist auch die Unterscheidung zwischen kristallin und amorph für das Folgende ohne Belang.

## 2. Die klassische Streutheorie

J. J. Thomson (9) konnte auf Grund der klassischen Elektrodynamik zeigen, daß ein Elektron, das von einem Röntgenstrahl der Intensität J umspült wird, seinerseits den Ausgangspunkt einer kohärenten Streuwelle bildet. Für die unter dem Winkel $2\vartheta$ abgebeugte Intensität $i_1$ im Abstand R gilt (unpolarisierter Primärstrahl vorausgesetzt):

$$i_1 = J \cdot \frac{T}{R^2}; \quad T = \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2};$$

$$\frac{e^4}{m^2 c^4} = 7{,}90 \cdot 10^{-26}. \qquad [1]$$

Die Konstante des Thomsonfaktors ist identisch mit dem Quadrat des klassischen Elektronenradius (e = Elektronenladung, m = Elektronenmasse, c = Lichtgeschwindigkeit). Der winkelabhängige sogenannte Polarisationsfaktor kann bei kleinen Winkeln praktisch gleich 1 gesetzt werden.

Bei der Streuung an mehreren Elektronen tritt Interferenz zwischen den Streuwellen auf. Mathematisch bedeutet das, daß die einzelnen Streuamplituden a unter Berücksichtigung ihrer Phase wie komplexe Zahlen addiert werden. Bezeichnen wir die Richtung des einfallenden Strahls und eines abgebeugten Strahls durch die Einheitsvektoren $\mathfrak{f}_0$ bzw. $\mathfrak{f}$ und die Lage eines Elektrons gegenüber einem willkürlich gewählten Bezugspunkt durch den Ortsvektor $\mathfrak{r}$, dann ist die Phase p der Streuwelle gegeben durch:

$$p = \frac{2\pi}{\lambda} \mathfrak{r} (\mathfrak{f} - \mathfrak{f}_0) = s\, x \cos\alpha; \quad s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\vartheta; \qquad [2]$$

d. h. die Phasendifferenz hängt vom Winkel $\alpha$ ab, den der Ortsvektor mit der Strahlensymmetrale ($\mathfrak{f} - \mathfrak{f}_0$, absoluter Betrag $2\sin\vartheta$) einschließt. Für alle Punkte in der Ebene normal zur Strahlensymmetrale ist sie nach [2] gleich 0. Diese Ebene kann daher als fiktive Spiegelebene und die Beugung als Spiegelung aufgefaßt werden. In komplexer Schreibweise ergibt sich für die resultierende Amplitude:

$$\mathfrak{a} = \sum_k \mathfrak{a}_k = a \sum_k e^{ip_k}; \quad a^2 = i_1. \qquad [3]$$

Die Streuintensität ist gegeben durch das Quadrat des absoluten Betrages der Amplitude:

$$i = \mathfrak{a}\,\mathfrak{a}^* = \sum_k \sum_l \mathfrak{a}_k\, \mathfrak{a}_e^* = a^2 \sum_{k,l} e^{ip_{kl}}; \quad p_{kl} = p_k - p_l; \qquad [4]$$

worin $a^2$ die durch [1] gegebene Streuintensität eines einzelnen Elektrons bedeutet. Die Doppelsumme in [4] ist der Ableitung entsprechend auch über die Kombination k = l zu erstrecken. Diese Glieder stellen die Beiträge der Elektronen an sich dar, während die Summanden mit gemischten Indizes sinngemäß als Interferenzglieder aufgefaßt werden können.

Von besonderer Wichtigkeit ist nun der Fall, daß ein und derselbe Abstand zwischen zwei Elektronen sehr häufig im System realisiert ist u. zw. in allen möglichen räumlichen Lagen durchschnittlich gleich oft. Dann kann in [4] die Summierung

(bzw. Integration) über Richtung und Betrag der Abstandsvektoren unabhängig voneinander vorgenommen werden. Dieses Problem wurde von P. Debye (10) in seiner grundlegenden Arbeit über die Beugung von Röntgenstrahlen an Gasen gelöst. Die Endformel lautet:

$$i = i_1 \cdot \sum_k n_k \frac{\sin s\, x_k}{s\, x_k}, \qquad [5]$$

worin $n_k$ die Zahl der Abstände $x_k$ bedeutet und die Größe s wie in [2] definiert ist. Entsprechend dem oben Gesagten sind auch die Abstände jedes Elektrons zu sich selbst, also $x = 0$, mit zu berücksichtigen. Durch die Einführung von Formel [5] reduziert sich das Streuproblem auf die Aufgabe, die Statistik der Abstände zu finden. Zunächst ist es notwendig, die Formel auf den Fall einer kontinuierlichen Verteilung der Elektronenladungen im Sinne unserer Voraussetzung (3) umzuformen.

## 3. Die allgemeine Streuformel

Wir betrachten ein kolloides System vom Volumen V, bestehend aus einer dispersen Phase (Volumanteil w) und einem Dispersionsmittel (Volumanteil $\mathfrak{w} = 1 - w$). Die Benennung der beiden Phasen ist an sich für das Folgende gleichgültig, soll aber der Anschaulichkeit halber beibehalten werden. Die Elektronendichte $\varrho$ sei in üblicher Weise als die Zahl der Elektronen in der Volumseinheit einer Phase definiert:

$$\varrho = N_L \frac{dZ}{M}, \qquad [6]$$

worin $N_L$ die Lohschmidtsche Zahl, d die Dichte, Z die Zahl der Elektronen im Molekül (Summe der Ordnungszahlen der Atome) und M das Molekulargewicht bedeutet. Um die Ableitung der Streuformel nicht unnötig zu komplizieren, wollen wir nun vorwegnehmen, daß die Streuung nur von der Elektronendichtendifferenz der beiden Phasen (u. zw. unabhängig vom Vorzeichen) abhängt. M. a. W. wir subtrahieren die Elektronendichte des Dispersionsmittels, so daß die disperse Phase von der Elektronendichte $\varrho = \varrho_1 - \varrho_2$, umgeben von der Elektronendichte null übrigbleibt. Die Berechtigung zu diesem Vorgehen wird weiter unten klar werden. In experimenteller Hinsicht kann als erwiesen gelten, daß ein Kontinuum mit gleichförmiger Elektronendichte keine Kleinwinkelstreuung liefert (11), und daß diese dem Quadrat der Elektronendichtendifferenz proportional ist. Eine experimentelle Bestätigung hierfür wurde kürzlich in diesem Institut von H. Janeschitz-Kriegl (12), (13) erbracht.

Durch die bloße Berücksichtigung der Elektronendichtendifferenz erreichen wir, daß wir nur die Abstände zwischen Punkten der Phase 1 zu zählen brauchen. Solche Punkte mögen als „belegt" bezeichnet werden im Gegensatz zu den „unbelegten" Punkten der Phase 2. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein willkürlich herausgegriffener Punkt des Systems belegt ist, ist offenbar gleich w. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein zweiter Punkt ebenfalls belegt ist, muß, wenn wir statistische Radialsymmetrie voraussetzen, eine Funktion des Abstandes x vom ersten belegten Punkt sein, die wir als die Belegungsfunktion h(x) bezeichnen wollen. Sie gibt die Belegungswahrscheinlichkeit in der Umgebung eines belegten Punktes an. In unmittelbarer Nähe desselben ist es fast gewiß, wieder Punkte derselben Phase zu treffen; die Belegungsfunktion wird daher nahezu den Wert 1 haben. In großer Entfernung hingegen wird die Belegung praktisch nicht mehr vom Bezugspunkt abhängen und h(x) daher gleich w werden. Da die Belegungsfunktion nur in einem begrenzten Bereich von w abweicht, ist es naheliegend, eine neue Funktion H(x), die Charakteristik, einzuführen durch die Definition:

$$h(x) \equiv w^{-1}\, \mathfrak{w}\, H(x); \quad H(0) = 1, \quad H \underset{x \to \infty}{\to} 0. \qquad [7]$$

Der Erwartungswert für die Zahl der Abstände zwischen den Elektronen in einem Volumelement $dV_1$ und denjenigen in einem Volumelement $dV_2$ beträgt offenbar: $dV_1\, dV_2\, w h(x_{12})\, \varrho^2$, wenn wir den Abstand zwischen beiden Volumelementen kurz mit $x_{12}$ bezeichnen. Nach Debye (Formel [5]) ist jedem Abstand x der Ausdruck $\sin sx/sx$ zuzuordnen. Wir erhalten so als Variante von [5]:

$$i = i_1 \cdot \varrho^2 w \iint_V dV_1\, dV_2\, h(x_{12}) \frac{\sin s\, x_{12}}{s\, x_{12}} \qquad [8]$$

oder wenn wir nach [7] die Charakteristik H(x) einführen:

$$i = i_1\, \varrho^2 \left( w^2 \iint_V dV_1\, dV_2 \frac{\sin s\, x_{12}}{s\, x_{12}} + w\, \mathfrak{w} \iint_V dV_1\, dV_2\, H(x_{12}) \frac{\sin s\, x_{12}}{s\, x_{12}} \right). \qquad [9]$$

Das erste Integral in [9] stellt die Streufunktion des Gesamtvolumens als Superpartikel aufgefaßt dar und ist daher nur bei sehr kleinen Winkeln, die experimentell

nicht mehr zugänglich sind, wesentlich von 0 verschieden. Wir verschieben eine nähere Diskussion auf den nächsten Abschnitt und nehmen hier die Vernachlässigbarkeit dieses Terms gleich vorweg. Es bleibt dann als eigentliche Streufunktion der zweite Term, den wir noch etwas umformen können. Die Charakteristik ist praktisch nur in einem Bereich von 0 verschieden, der als sehr klein gegenüber dem Gesamtvolumen V angesehen werden kann. Daher darf das Doppelintegral in zwei einfache voneinander unabhängige Integrationen zerlegt werden, indem bei festgehaltenem $dV_1$ das zweite Volumelement relativ dazu immer denselben Bereich durchläuft. Eine Störung tritt nur am Rande von V ein, wo $dV_2$ nur einen beschränkten Bereich durchlaufen kann. Von dieser Komplikation kann aber abgesehen werden, wenn das Gesamtvolumen nur genügend groß ist, was praktisch immer der Fall ist. Wir erhalten mit dieser Einschränkung die Endformel:

$$i = i_1 V \varrho^2 w \int_0^\infty 4\pi x^2 dx \cdot H(x) \frac{\sin sx}{sx}. \quad [10]$$

Diese Formel wird die Grundlage aller weiteren Untersuchungen bilden, soweit sie allgemeine Eigenschaften der Streukurven betreffen. Bevor wir auf diese näher eingehen, soll noch kurz der vernachlässigte erste Term in [9] diskutiert werden.

## 4. Die Streuung des Gesamtvolumens

Bei der Ableitung von [8] bzw. [9] wurden zwei Vereinfachungen angewendet, die zwar keinen Einfluß auf die Richtigkeit von (10) haben, aber das sich auf das Gesamtvolumen beziehende Integral wesentlich modifizieren. Erstens ist es bei einer Einzelpartikel natürlich nicht gestattet, einen konstanten Betrag von der Elektronendichte abzuziehen, wie es geschehen ist. An Stelle von $w\varrho$ ist daher die mittlere Elektronendichte $\bar{\varrho}$ einzusetzen, womit der erste Term lautet:

$$i_1' = i_1 \cdot \varrho^2 \int_{V_1} \int_{V_2} dV_1 dV_2 \frac{\sin s x_{12}}{s x_{12}}; \quad \varrho = w\varrho_1 + w\varrho_2. \quad [11]$$

Zweitens kann bei der Beugung an einem makroskopischen Objekt, wie es das durchstrahlte Präparatvolumen immer darstellt, die Fraunhofersche Näherung nicht mehr als ausreichend gelten. Man erkennt dies am besten, wenn man die Streuintensität beim Winkel O betrachtet. Aus [11] folgt:

$$i_1'(0) = i_1 \cdot \bar{\varrho}^2 V^2 = I_1 \cdot \bar{N}^2, \quad [12]$$

d. h. die Intensität ist dort gleich dem Quadrat der mittleren Zahl der Elektronen mal der Intensität, die von einem einzelnen Elektron gestreut wird. Nach dieser Rechnung könnte die Streuung ohne weiteres um Größenordnungen intensiver sein als der Primärstrahl, was natürlich keinen Sinn hat. Der Fehler liegt darin, daß die Fraunhofersche Näherung so rechnet, als ob alle Streustrahlen zu einem bestimmten Aufpunkt parallel und daher beim ungebeugten Strahl in derselben Phase wären. Diese Betrachtungsweise ist völlig ausreichend für enge Strahlenbündel, wie sie etwa von einem kolloiden Teilchen ausgehen, nicht aber für den Querschnitt des Primärstrahls selbst, der aus technischen Gründen kaum unter 0,01 mm herabgedrückt werden kann. Hier muß die Fresnelsche Näherung herangezogen werden. Abb. 1 illustriert den

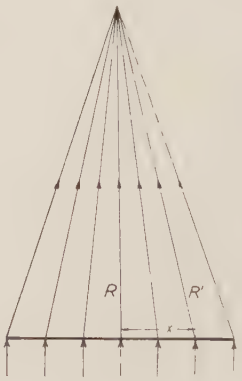


Abb. 1 Strahlengang bei Fresnelscher Beugung an einer Linie

Strahlengang bei der Beugung an einer Linie normal zum Primärstrahl zu einem Aufpunkt in der Entfernung R. Die Phasendifferenz p gegenüber dem unabgelenkten zentralen Strahl ergibt sich unmittelbar aus der Skizze:

$$p = \frac{2\pi}{\lambda}(R' - R) \doteq \pi \frac{x^2}{R\lambda}; \quad R' = \sqrt{R^2 + x^2} = R + \frac{x^2}{2R} \cdots \quad [13]$$

Die weitere Rechnung kann nun nach [3] erfolgen:

$$\mathfrak{a} \sim \int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot e^{i\pi x^2/R\lambda} = \sqrt{\frac{\lambda R}{2}} \cdot (1+i) \quad [14]$$

$$i = \mathfrak{a}\mathfrak{a}^* \sim \lambda R.$$

Hierin ist die Linie als unendlich angenommen. Trotzdem wirkt sie nur, als ob sie bei Fraunhoferscher Beugung die Länge $\sqrt{\lambda R}$ hätte. Bei den üblichen experimentellen Anordnungen liegt diese in der Größenordnung von 1 $\mu$. Wie man am einfachsten

aus der graphischen Darstellung der Fresnelschen Integrale (z. B. in den Funktionentafeln von Jahnke-Emde (14)) ersieht, ändert sich an den Verhältnissen wenig, wenn man die Begrenzung der Linie berücksichtigt, sofern diese mindestens $\sqrt{\lambda R}$ lang ist. Für die zweite Dimension normal zum Primärstrahl gilt unabhängig genau dieselbe Rechnung, da die Phase p in den Koordinaten x und y additiv ist:

$$R' = \sqrt{R^2 + x^2 + y^2} = R + \frac{x^2+y^2}{2R} \ldots; \qquad [13a]$$

$$p = \frac{\pi}{\lambda R}(x^2+y^2).$$

Dagegen tritt in der dritten Dimension parallel zum Primärstrahl bei der Fresnelschen Näherung keine Phasendifferenz auf. Dafür ist hier die maximale Streuintensität durch die Zusatzabsorption infolge der Kleinwinkelstreuung und die Mehrfachstreuung begrenzt, Erscheinungen, auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden soll.

Die vorstehenden Ausführungen dürften gezeigt haben, daß die Streuung des gesamten Präparates mit der üblichen Streutheorie nicht erfaßt werden kann. Trotzdem bleibt der schon von Debye (10) angegebene und allgemein anerkannte Befund richtig, daß dieser Streueffekt bei so kleinen Winkeln liegt, daß er praktisch nicht berücksichtigt zu werden braucht. Es gibt aber einen Fall, äußere oder Form-Kleinwinkelstreuung (6) (15) genannt, wo man im obigen Sinne rechnen muß, nämlich dann, wenn durch sehr starke Absorption des Präparates nur eine dünne Randschichte zur Streuung beiträgt. Dieser Fall ist in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit des Verfassers gesondert behandelt.

## 5. Allgemeine Eigenschaften der Charakteristik

Aus [10] geht hervor, daß die Streukurve eines kolloiden Systems eindeutig durch die Charakteristik bestimmt ist. Umgekehrt können daher aus der Kleinwinkelstreuung nur solche Eigenschaften des Systems entnommen werden, die ihrerseits implicit in der Charakteristik enthalten sind. Für jede darüber hinausgehende Auswertung braucht man zusätzliche Informationen. In dieser Hinsicht entspricht die Charakteristik der Patterson funktion der Kristallstrukturanalyse, obwohl das definitionsmäßige Analogon hierzu eigentlich die Belegungsfunktion darstellt. Aber auch für die Patterson funktion spielt bekanntlich die Lage des Nullniveaus keine Rolle.

Um den Zusammenhang herzustellen, betrachten wir ein System mit kontinuierlich schwankender Elektronendichte $\varrho$ in statistisch radialsymmetrischer Verteilung. Die dazugehörige Patterson funktion hat für den Abstand 0 den Wert $\overline{\varrho^2}$ und für so große Abstände, daß die Elektronendichten an den beiden Endpunkten voneinander unabhängig sind, den Wert $\bar{\varrho}^2$. Die Charakteristik des Systems erhalten wir durch Subtraktion dieses konstanten Endwertes. Führen wir nun die Rechnung für unser kolloides System mit den beiden Phasen (w, $\varrho_1$ bzw. $\mathfrak{w}$, $\varrho_2$) und der Elektronendichtedifferenz $\Delta\varrho = \varrho_1 - \varrho_2$ (früher und im folgenden einfach als $\varrho$ bezeichnet) durch, dann ergibt sich:

$$\overline{\varrho^2} = w(\varrho_2 + \Delta\varrho)^2 + \mathfrak{w}\,\varrho_2^2; \quad \bar{\varrho} = \varrho_2 + w\,\Delta\varrho; \qquad [15]$$

$$\overline{\varrho^2} - \bar{\varrho}^2 = i\mathfrak{w}\,(\Delta\varrho)^2;$$

d. h. die Funktion $w\mathfrak{w}\,\varrho^2 H(x)$ in [10] ist identisch mit der auf den Endwert 0 gekürzten Patterson funktion des Systems.

Wir wollen nun einige allgemeine Eigenschaften der Charakteristik näher besprechen:

### a) Das Reziprozitätsgesetz

Das Babinetsche Theorem der Optik besagt bekanntlich, daß zwei komplementäre Schirme, d. h. solche, bei denen die lichtdurchlässigen und undurchlässigen Teile vertauscht sind, dasselbe Beugungsbild geben. Vorausgesetzt ist, daß die Schirme praktisch als unendlich ausgedehnt angesehen werden können. Die Gültigkeit dieses Theorems auch für die Beugung von Röntgenstrahlen kann unbedenklich vorausgesetzt werden. So hat z. B. O. Kratky (6) die Kleinwinkelstreuung der Zellulose auf dieser Grundlage diskutiert. Der Vollständigkeit halber soll aber ein Beweis für das Babinetsche Theorem (Reziprozitätsgesetz) mit Hinblick auf die Kleinwinkelstreuung gebracht werden. Als reziprokes oder komplementäres System ist dabei sinngemäß jenes zu verstehen, in dem die Elektronendichten der beiden Phasen vertauscht sind.

Die Belegungsfunktion des komplementären Systems sei g(x), d. h. in der alten Bezeichnungsweise die Wahrscheinlichkeit, daß ein Punkt unbelegt ist, wenn ein anderer Punkt in der Entfernung x als unbelegt festgestellt ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß von zwei Punkten im Abstand x der eine unbelegt und der andere belegt ist, beträgt demnach $\mathfrak{w}[1 - g(x)]$. Sie muß gleich sein dem analogen Ausdruck $w[1 - h(x)]$, der die Wahrscheinlichkeit darstellt, daß der eine Punkt belegt und der andere unbelegt ist.

$$\mathfrak{w}\,[1-g(x)]=w\,[1-h(x)]=w\,[1-w-\mathfrak{w}\,H(x)],$$

woraus folgt:

$$g(x)=\mathfrak{w}+w\,H(x). \qquad [16]$$

Damit ist das Reziprozitätsgesetz für kolloide Systeme in unserem Sinne eigentlich schon bewiesen. Denn ein Vergleich von [16] mit [7] zeigt, daß H(x) gleichzeitig die Charakteristik des komplementären Systems ist, weshalb dieses dieselbe Streukurve liefern muß.

Aus diesen beiden Beziehungen folgt unmittelbar eine Einschränkung der Größe von H, wenn wir bedenken, daß die Belegungsfunktionen g und h zufolge ihrer Definition als Wahrscheinlichkeiten nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen können:

$$1 \geqslant H(x) \geqslant \begin{cases} -\dfrac{w}{\mathfrak{w}} \\ -\dfrac{\mathfrak{w}}{w} \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} w < \mathfrak{w} \\ \mathfrak{w} < w \end{cases}. \qquad [17]$$

Durch die Formeln [17] ist die Charakteristik nach negativen Werten hin einer Begrenzung unterworfen, die von der Pakkungsdichte abhängt. Der größte mögliche negative Wert ist $-1$ für $w=\mathfrak{w}=1/2$. Bei sehr verdünnten oder sehr dichtgepackten Systemen, was eigentlich dasselbe ist, kann die Charakteristik nur schwach negativ werden. Die obere Grenze 1 gilt dagegen immer, u. zw. wird sie an der Stelle $x=0$ erreicht.

### b) Das Charakteristikvolumen und der Zusammenhang mit den statistischen Schwankungen der Pakkungsdichte

Eine wichtige Größe ist das Volumintegral über die Charakteristik, das wir infolge der Radialsymmetrie als Einfachintegral schreiben können:

Charakteristikvolumen:

$$v_c \equiv \int_0^\infty 4\,\pi\,x^2\,H(x)\,dx. \qquad [18]$$

Bei verdünnten homodispersen Systemen ist es identisch mit dem Teilchenvolumen; im allgemeinen Falle läßt sich keine so anschauliche Interpretation geben, die Bedeutung für die Streukurve bleibt aber dieselbe.

Die Größe von $v_c$ steht in einer direkten Beziehung zu den statistischen Dichteschwankungen innerhalb des Systems. Da die Verteilung der kolloiden Phase nicht streng geometrisch wie die Anordnung der Gitterbausteine in einem Idealkristall, sondern nur durch ein statistisches Gesetz festgelegt werden kann, muß man bei einem endlichen Volumen V erwarten, daß nicht der exakte Mittelwert w der Packungsdichte, sondern ein etwas abweichender $w' = w + \delta w$ realisiert wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß zwei willkürlich herausgegriffene Punkte aus V gleichzeitig belegt gefunden werden, ist dann im Spezialfall $\overline{w'^2}$ und allgemein, wenn die wahre Packungsdichte w' nicht festgestellt ist, gleich $\overline{w'^2}$. Diese Wahrscheinlichkeit läßt sich aber auch durch den Mittelwert der Belegungsfunktion h(x) über alle x darstellen, wie aus deren Definition hervorgeht. Wir gelangen so zur folgenden Gleichung:

$$\overline{w'^2}=w^2+\overline{(\delta w)^2}=\overline{w\,h(x)}=w\,[w+\mathfrak{w}\,\overline{H(x)}]=w^2+w\,\mathfrak{w}\,\frac{v_c}{V}$$

$$w\,\mathfrak{w}\,v_c=V\overline{(\delta w)^2}. \qquad [19]$$

Nach einer einfachen Gesetzmäßigkeit der Statistik nimmt mit wachsendem Volumen die quadratische Schwankung umgekehrt proportional V ab, so daß die rechte Seite von [19] für genügend großes V tatsächlich eine Konstante darstellt.

Formel [19] verliert ihre Gültigkeit, sobald das Systemvolumen mindestens in einer Dimension klein, d. h. mit der Ausdehnung von H vergleichbar ist. Dann ist bei der Mittelwertbildung über H die a-priori-Häufigkeit der Abstände x zu berücksichtigen, die selbst wieder durch $H_V$, die zu V gehörige Charakteristik, gegeben ist. Unter sinngemäßer Erweiterung von [19] erhalten wir so die allgemein gültige Formel:

$$w\,\mathfrak{w}\int_0^\infty 4\,\pi\,x^2\,dx\cdot H(x)\,H_V(x)=V\overline{(\delta w)^2}. \qquad [20]$$

Speziell für die Dichteschwankung auf einer sehr großen ebenen Fläche F bzw. einer sehr langen geraden Linie L gilt:

$$w\,\mathfrak{w}\,f_c=F\overline{(\delta w)^2}; \qquad f_c\equiv\int_0^\infty 2\,\pi\,x\,dx\cdot H(x) \qquad [19a]$$

$$w\,\mathfrak{w}\,l_c=L\overline{(\delta w)^2}; \qquad l_c\equiv\int_0^\infty 2\,dx\cdot H(x). \qquad [19b]$$

Die charakteristischen Konstanten $v_c$, $f_c$ und $l_c$ werden später noch von Interesse sein, weil sie in einem nahen Zusammenhang mit der Streukurve stehen.

Aus [19] geht hervor, daß $v_c$ (ebenso wie $f_c$ und $l_c$) eine wesentlich positive Größe ist. Diese Feststellung ist wichtig, weil $v_c$ cet. par. der Streuintensität beim Winkel 0 proportional ist, wie Formel [10] lehrt. Insbesondere müssen wir ein Verschwinden der Streuung bei kleinsten Winkeln dann erwarten, wenn das streuende System eine regelmäßige Struktur besitzt. Tatsächlich geben homogene Kristalle und Flüssigkeiten keine merkliche Intensität bei kleinen Winkeln im Gegensatz zu den Gasen, bei denen die Streuintensität gegen den Primärstrahl zu ansteigt.

### c) Zusammenhang zwischen innerer Oberfläche und Charakteristik

Bei vielen Kolloiden, vornehmlich Adsorptionsmitteln, Katalysatoren u. dgl., ist die Kenntnis der inneren Oberfläche von größtem Interesse. Es wäre daher wünschenswert, die Kleinwinkelstreuung in dieser Richtung auswerten zu können. Wir werden auf dieses Problem noch zurückkommen. Vorläufig soll nur seine prinzipielle Lösbarkeit bewiesen werden, indem wir zeigen, wie die innere Oberfläche eindeutig aus der Charakteristik entnommen werden kann.

Wir wollen zu diesem Zweck die Belegungsfunktion h (x) etwas näher diskutieren. Die Zahl der belegten Punkte im System kann gemessen werden durch das Volumen $V_1 = Vw$, das von der ersten Phase eingenommen wird. Denken wir uns um jeden dieser Punkte eine Kugel vom Radius x geschlagen, dann mißt das Produkt $V_1 \cdot 4\pi x^2$ die Zahl der möglichen Abstände x. Für h (x) sind davon aber nur diejenigen als günstige Fälle anzusehen, die auf der Kugelkalotte innerhalb $V_1$ enden. Der Quotient der günstigen durch die möglichen Fälle ist die gesuchte Belegungsfunktion h. Es ist klar, daß nur diejenigen Kugeln ungünstige Fälle enthalten können, deren Mittelpunkte in einem Abstand $t < x$ von der Phasengrenzfläche liegen. Wenn der Abstand x genügend klein gewählt ist, kann diese in dem in Betracht kommenden Stück als Ebene angesehen werden. Die durch die Grenzfläche abgeschnittene Kalotte ist dann nach elementarer Geometrie gleich $2\pi x (x - t)$ und die Zahl der ungünstigen Fälle ergibt sich durch einfache Integration:

$$O \cdot 2\pi x \int_0^x dt\,(x-t) = O\pi x^3,$$

woraus wir nach dem oben Gesagten sofort die Belegungsfunktion für kleines x erhalten:

$$h(x) = 1 - \frac{O\pi x^3}{V_1 \, 1\pi x^2} \ldots = 1 - \frac{O}{1 V_1} x \ldots$$

$$\left(\frac{dh}{dx}\right)_0 = -\frac{O}{4V_1} = -\frac{O}{4V} \cdot \frac{1}{w}; \quad \left(\frac{dH}{dx}\right)_0 = -\frac{O}{4V} \cdot \frac{1}{w\mathfrak{w}} \qquad [21]$$

Damit ist ein überraschend einfacher Zusammenhang zwischen der inneren Oberfläche O und der Anfangsneigung der Charakteristik gewonnen. Als Beispiel sei die Charakteristik eines verdünnten Systems von Kugeln vom Durchmesser D angeführt (5) (loc. cit. wurde in abweichender Benennung die Abstandsfunktion $\sim x^2 H$ angegeben):

$$H(x) = 1 - \frac{3}{2}\left(\frac{x}{D}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{x}{D}\right)^3 \cdot \quad x < D; \; H(x) = 0. \quad x > D. \qquad [22]$$

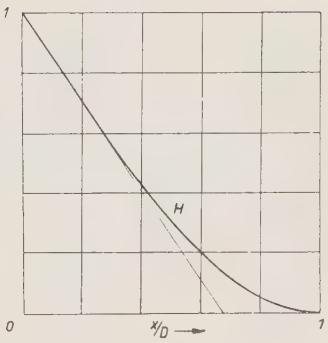


Abb. 2 Charakteristik H der Kugel und Anfangstangente

Abb. 2 zeigt deutlich, wie weitgehend der annähernd lineare Teil realisiert ist. Das mag überraschend erscheinen, wenn man bedenkt, daß sich die Kugelstreukurve nach Guinier (2) in sehr guter Näherung durch eine Gausssche Glockenkurve darstellen läßt, deren Charakteristik ja wieder eine Gausssche Glockenkurve ist (also $(dH/dx)_0 = 0$). Aus diesem Beispiel kann man ersehen, welche Anforderungen man an die Genauigkeit einer experimentellen Streukurve stellen müßte, wenn man Feinheiten der Charakteristik daraus entnehmen wollte. Es ist daher klar, daß Formel [21] praktisch nicht zu einer Bestimmung der inneren Oberfläche verwendet werden kann. Sie wird aber — abgesehen von dem prinzipiellen Interesse, das sie vielleicht beanspruchen kann — die Grundlage zu einer im Kapitel III zu besprechenden Näherungsmethode bilden.

Eine sehr allgemeine Folgerung kann noch aus [21] gezogen werden. Denken wir uns das kolloide System aus individuellen Teilchen von beliebiger Größe und Gestalt bestehend; dann ist die spezifische Oberfläche $O/V_1$ jedenfalls unabhängig von der Packungsdichte w. Daraus folgt, daß auch der innerste Teil der Belegungsfunktion von w unabhängig ist. Die Charakteristik aber, deren Neigung umgekehrt proportional $w$ ist, wird mit zunehmender Packungsdichte cet. par. immer steiler, d. h. die Streukurve muß sich ändern. Es ist somit prinzipiell unmöglich, daß ein dichtgepacktes System dieselbe Streukurve liefert wie ein verdünntes, bestehend aus denselben Teilchen. Diese Feststellung ist wichtig, weil vielfach, vor allem von R. Hosemann (7), (16)

die Ansicht vertreten wird, daß in vielen Fällen (besonders bei genügender Polydispersität) dichte Systeme röntgenographisch einfach wie verdünnte ausgewertet werden können (17). Natürlich darf die obige Feststellung nur als ein erster Hinweis zu dieser Streitfrage betrachtet werden, weil es erst einer näheren Untersuchung bedarf, ob der sicher vorhandene Einfluß der Packungsdichte auf die Streukurve praktisch wirklich ins Gewicht fällt.

## 6. Allgemeine Eigenschaften der Streukurve

Die Grundlage für jede allgemeine Diskussion der Streukurven wird Formel [10] bilden. Wir wollen sie nur etwas umformen, indem wir eine Trennung in einen intensitätsbestimmenden Faktor, die Streukraft S und die eigentliche Streufunktion $\varphi$ vornehmen:

$$i = J \cdot S \cdot \varphi(s); \qquad s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\vartheta \doteq \frac{4\pi}{\lambda}\vartheta \qquad [23]$$

$$S = \frac{T}{R^2} V \varrho^2 w\,\mathfrak{w}; \quad \varphi = \int_0^\infty 4\pi x^2 dx \cdot H(x) \frac{\sin s x}{s x}$$

Wenn nur die relative Winkelabhängigkeit der Streukurve interessiert, ist es oft zweckmäßig, eine normierte Streufunktion einzuführen, die beim Wert 1 beginnt:

$$\varphi(s) \equiv v_c \, \Phi(s); \quad \varphi(0) = v_c; \quad \Phi(0) = 1. \qquad [24]$$

In [23] ist das durchstrahlte Volumen V als klein in jeder Richtung vorausgesetzt. Unter der Primärintensität ist dann die Intensität des homogen gedachten Primärstrahls nach dem Präparat zu verstehen, weil durch die Absorption die Streustrahlung ebenso stark geschwächt wird. Bei dichteren, stark streuenden Präparaten tritt eine Komplikation dadurch auf, daß der Primärstrahl durch die Abgabe der Kleinwinkelstreuung zusätzlich geschwächt wird. Darauf beruht eine Methode zur Bestimmung der integralen gestreuten Energie nach Warren (18). Ein endlicher Querschnitt des Primärstrahls bewirkt eine „Verschmierung" des Kleinwinkelstreuung-Diagramms, d. h. die an einem Punkt gemessene Streuintensität setzt sich aus Beiträgen zusammen, die unter verschiedenen Winkeln abgebeugt wurden. Eine Intensitätsformel unter Berücksichtigung dieses Umstandes wurde a. a. O. (19) gegeben.

Bei Kleinwinkeluntersuchungen arbeitet man meist aus Intensitätsgründen mit einem spaltförmig ausgeblendeten Primärstrahl*), der eine sogenannte Spaltverschmierung (3) verursacht. Nun existiert zwar ein graphisches Verfahren von Du Mond (21) sowie von Bouzitat und Germain (angegeben von Guinier und Fournet (22)), um die gemessene Intensitätskurve zu entschmieren**), d. h. auf diejenige zurückzuführen, die durch einen punktförmig ausgeblendeten Primärstrahl entstanden wäre; aber die Durchführung ist umständlich und nicht mit sehr großer Genauigkeit verbunden. Wir werden daher, soweit möglich, auch die Varianten der Formeln für spaltverschmierte Kurven angeben (diese werden durch Überdachung gekennzeichnet).

Ferner soll der Streuwinkel $2\vartheta$ zwecks besserer Übersichtlichkeit bei der praktischen Auswertung durch den Abstand z vom Primärstrahl (bei photographischer Registrierung der Kleinwinkelstreuung der Abstand auf dem Film) ausgedrückt werden: $2\vartheta = z/R$; $s = 2\pi z/\lambda R$. In dieser Schreibweise erhalten (3) wir für die spaltverschmierte Intensitätskurve $\hat{\imath}(z)$:

$$\hat{\imath}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} i\left(\sqrt{z^2 + y^2}\right) dy = J \cdot \hat{S}\, \hat{\varphi}(s) \qquad [25]$$

$$\hat{\varphi}(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \cdot \varphi\left(\sqrt{s^2 + t^2}\right); \qquad \hat{S} = \frac{T \cdot \lambda}{R \cdot 2\pi} D B \varrho^2 w\,\mathfrak{w}.$$

Die Streukraft $\hat{S}$ ist hierin für die Längeneinheit des Primärstrahls am Film definiert, d. h. es ist an Stelle von V (vgl. (23)) das Produkt aus Präparatdicke D und integraler Breite B des Primärstrahls am Film einzusetzen, wobei J die maximale Primärintensität am Film bedeutet.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen können wir uns der Diskussion einiger allgemeiner Eigenschaften der Streukurve zuwenden:

### a) Die charakteristischen Konstanten der Streukurve

Zwischen der Charakteristik und der Streukurve besteht eine Reziprozität derart, daß die Funktionen xH und $s\varphi$ durch ein Fourierintegral verknüpft sind:

$$s\varphi(s) = 4\pi \int_0^\infty x H(x) \sin s x \cdot dx. \qquad [23a]$$

Die Umkehrung des Fourierintegrals liefert:

$$x H(x) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty s \varphi(s) \sin s x \cdot ds \qquad [26]$$

bzw. in Analogie zu [23]:

$$H(x) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty s^2 \varphi(s) \frac{\sin s x}{s x} \cdot ds. \qquad [26a]$$

*) Die experimentelle Aufnahmetechnik wird in dieser Arbeit nicht näher behandelt. Eine übersichtliche Zusammenstellung der wichtigsten Kleinwinkelkameras findet sich bei R. Hosemann (20).

**) Das Verfahren gilt nur für einen unendlich langen Primärstrahl homogener Intensität. Die Erweiterung auf den allgemeinen Fall ist loc. cit. (19) durchgeführt worden.

Diese Formel gibt die Möglichkeit, die Charakteristik aus der Streukurve zu gewinnen, u. zw. in genau derselben Weise wie umgekehrt die Streukurve aus der Charakteristik. Diese Reziprozität zwischen beiden Kurven wird sich von Wert für die weitere Diskussion erweisen.

Eine Folgerung aus [23] ist schon erwähnt worden, nämlich der Wert von $\varphi$ an der Stelle $s=0$:

$$\varphi(0)=v_c=\int_0^\infty 4\pi x^2 H(x)\,dx. \quad [24]\ [18]$$

Die dazu reziproke Formel erhalten wir durch Nullsetzen von x in [26a], wenn wir berücksichtigen, daß definitionsgemäß $H(0)=1$:

$$\int_0^\infty s^2 \varphi(s)\,ds = 2\pi^2. \quad [27]$$

Durch [27] ist eine Invariante jeder Streukurve definiert. Im Anhang 1 ist die Richtigkeit von [27] an einigen Beispielen verifiziert. Man erkennt, daß die Invariante umgekehrt eine Kontrolle für die Korrektheit einer berechneten Streukurve darstellt. Eine zweite Anwendungsmöglichkeit besteht darin, daß sie eine Bestimmung der Streukraft aus der experimentell vermessenen Intensitätskurve und damit des richtigen Intensitätsverhältnisses zwischen Streuung und Primärintensität gestattet. Diese Beziehung folgt aus der Vereinigung von [23] und [27]:

$$\int_0^\infty i(z)\,z^2\,dz = J\cdot S\cdot\frac{(\lambda R)^3}{4\pi}. \quad [28]$$

Für die spaltverschmierten Kurven erhalten wir (Anh. 2):

$$\int_0^\infty \hat{\varphi}(s)\,s\,ds = 1\pi^2; \qquad \int_0^\infty \hat{i}(z)\,z\,dz = J\hat{S}(\lambda R)^2. \quad [29]$$

Die durch die Formeln [27, 28, 29] beschriebene Invariante hat auch dann Geltung, wenn das System nicht aus zwei Phasen konstanter Elektronendichte besteht, sondern diese beliebig — stetig oder unstetig — schwankt; nur ist in diesem Fall in der Streukraft statt $\varrho^2 w_w$ der allgemeinere Ausdruck $(\Delta\varrho)^2$ nach [15] einzusetzen. Die Bedeutung der Invariante tritt aber am klarsten hervor in den kolloiden Systemen, die unserer Voraussetzung gemäß gebaut sind. Wenn wir z. B. eine beliebig konzentrierte Lösung von kolloiden Teilchen haben und diese irgendwelche Veränderungen erleiden, sei es durch Deformation, Aggregation oder Aufspaltung, dann ändert sich die Kleinwinkelstreuung nach Intensitätsverlauf und Absolutintensität, aber die durch die obigen Formeln ausgedrückte Invariante bleibt erhalten. Man muß natürlich beachten, daß ihrer Erkennung experimentelle Grenzen gesetzt sind. Wenn die Teilchen zu groß werden, dann rückt die Kleinwinkelstreuung zu unmeßbar kleinen Winkeln. Werden sie zu klein, dann sinkt die Intensität der Kleinwinkelstreuung unter die Grenze der Beobachtbarkeit. Außerdem ist dann die Bedingung nicht mehr erfüllt, daß die Streukurve bereits im Kleinwinkelgebiet praktisch auf null absinkt, was deswegen gefordert werden muß, weil wir bei der Integration die obere Grenze unendlich gesetzt haben. Daher können die vorstehenden Betrachtungen auch nicht auf molekulardisperse Systeme (Gase, Flüssigkeiten und Lösungen) angewendet werden.

Eine weitere charakteristische Größe ist der Grenzwert der spaltverschmierten Intensitätskurve beim Winkel 0. Er ist nach [25] identisch mit der Fläche unter der unverschmierten Kurve, woraus sofort seine Bedeutung folgt:

$$\hat{i}(0)=J\hat{S}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(s)\,ds = J\hat{S}\int_{-\infty}^{+\infty}ds\int_0^{+\infty}4\pi x^2 H(x)\frac{\sin sx}{sx}\,dx$$
$$= J\hat{S}\pi\int_0^\infty 4\pi x\,H(x)\,dx$$

und weiter nach [19a]:

$$\hat{i}(0)=J\hat{S}\cdot 2\pi f_c. \quad [30]$$

Bei punktförmig ausgeblendetem Primärstrahl ist entsprechend die Fläche unter der Intensitätskurve zu verwenden:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} i(z)\,dz = JS\frac{\lambda R}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(s)\,ds = JS\cdot\lambda R\cdot f_c. \quad [31]$$

Zu [31] können wir im Sinne der eingangs erwähnten Reziprozität sofort unter Benützung von [26a] eine duale Formel gewinnen, welche die Fläche unter der Charakteristik $l_c$ (vgl. [19b]) mit der integralen Intensität (oder besser Energie) E der Kleinwinkelstreuung verknüpft:

$$l_c=\int_{-\infty}^{+\infty}H(x)\,dx$$
$$=\frac{1}{2\pi^2}\int_{-\infty}^{+\infty}dx\int_0^\infty s^2\varphi(s)\frac{\sin sx}{sx}\,ds=\frac{1}{2\pi}\int_0^\infty s\,\varphi(s)\,ds;$$
$$E=\int_0^\infty 2\pi z\cdot i(z)\,dz = J\cdot S\frac{(\lambda R)^2}{2\pi}\int_0^\infty s\,\varphi(s)\,ds;$$
$$E=J\cdot S(\lambda R)^2 l_c. \quad [32]$$

Bei einem spaltverschmierten Kleinwinkelstreuungs-Diagramm ist die integrale Energie E pro Längeneinheit des Primärstrahls einfach durch das Linienintegral über die Intensitätskurve gegeben:

$$\dot{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \cdot i(z) - J\,\hat{S}(\lambda R)\,2\pi\,l_c\,. \qquad [33]$$

Die Bestimmung der integralen Streuenergie erfolgt am besten durch graphische Integration der Intensitätskurve. Eine andere direkte Methode von Warren (18) erfordert ein Zweikristallspektrometer mit Zählrohranlage. Abgesehen von diesem apparativen Aufwand ist sie nur für sehr stark streuende Präparate anwendbar. Dafür erfordert die graphische Integration die Kenntnis der ganzen Streukurve, wobei allerdings der experimentell schwer erfaßbare innerste Winkelbereich nur wenig ins Gewicht fällt. Genau genommen müßte man über den Raumwinkel integrieren, während in dieser Arbeit immer die Variablen z bzw. s verwendet sind. Der Fehler ist bei der Kleinwinkelstreuung vernachlässigbar; im Falle der integralen Intensität fällt er sogar streng weg infolge der Identität:

$$s\,ds \sim 2\sin\vartheta \cdot d(2\sin\vartheta) \equiv \sin 2\vartheta \cdot d(2\vartheta).$$

Die vorstehenden Ableitungen haben gezeigt, daß man aus der Streukurve die charakteristischen Konstanten hypothesenfrei, d. h. ohne sonstige Kenntnis des streuenden Systems erhalten kann. Wir stellen nun die betreffenden Formeln nochmals zusammen:

Invariante:

$$\left.\begin{aligned} Q &= \int_0^\infty i(z)\,z^2\,dz = J\,S\,\frac{(\lambda R)^3}{4\pi}; \\ \hat{Q} &= \int_0^\infty \hat{\imath}(z)\,z\,dz = J\,\hat{S}(\lambda R)^2; \\ v_c &= \varphi(0) = i(0)/J\,S; \\ f_c &= \frac{1}{J\hat{S}\lambda R}\int_{-\infty}^{+\infty} i(z)\,dz = \frac{1}{J\hat{S}\cdot 2\pi}\,\hat{\imath}(0). \\ l_c &= \frac{1}{J\,S\,(\lambda R)^2}\,E = \frac{1}{J\hat{S}(\lambda R)\,2\pi}\,\dot{E}. \end{aligned}\right\} \qquad [34a]$$

Alle diese Formeln enthalten die Intensität des Primärstrahls und die Streukraft. Diese Größen, deren experimentelle Bestimmung meist mit Schwierigkeiten verbunden ist, können aber durch die Verwendung der Invarianten Q bzw. $\hat{Q}$ eliminiert werden, so daß man auf die Messung der Primärintensität, der Elektronendichtendifferenz und der Packungsdichte verzichten kann.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Quotienten der charakteristischen Konstanten zu bilden. Wir wollen dies nur für $f_c/l_c$ durchführen, da das Ergebnis anschaulich interpretiert werden kann. Der Quotient ist entsprechend der Definition [19a, b] nach der Guldinschen Regel einfach gleich $x_s$, wenn wir mit $x_s$ die Schwerpunktslage der Charakteristik bezeichnen. Genau dual dazu enthält der Quotient auf der rechten Seite die Schwerpunktslage der Streukurve $z_s$. Für die spaltverschmierte Kurve ergibt sich entsprechend $E/i(0) = \hat{b}$, die integrale Breite. Damit lauten die Formeln:

$$(\pi x_s)(\pi z_s) = \lambda R; \quad (\pi x_s)\,\hat{b} = \lambda R. \qquad [35]$$

Die Beziehung der Form: $x_i z_i = \lambda R$ bedeutet allgemein, daß $z_i$ diejenige Abbeugung bezeichnet, die der Länge $x_i$ nach dem Braggschen Gesetz zugeordnet ist. Damit gewinnen die Formeln [35] eine unmittelbar anschauliche Bedeutung. Die Größen $x_s$, $z_s$, $\hat{b}$ sind in der schematischen Abb. 3 zu ersehen.

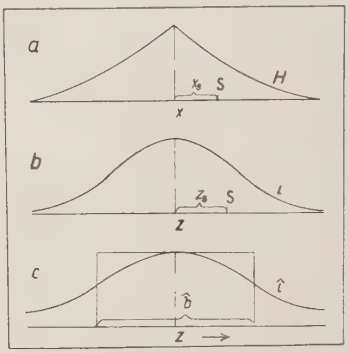


Abb. 3 Schematische Darstellung von
a) Charakteristik mit Schwerpunkt S
b) Streukurve mit Schwerpunkt S
c) Spaltverschmierte Streukurve mit integraler Breite $\hat{b}$

Zum Abschluß dieser Betrachtungen ist es vielleicht von Interesse, die Verhältnisse im Weitwinkelgebiet zum Vergleich heranzuziehen. Nach Compton und Allison (23) ist die integrale gestreute Energie eines beliebigen Stoffes, oder der Mittelwert über einen hinreichend großen Winkel- oder Wellenlängenbereich, einfach gleich der Summe der von den einzelnen Elektronen gestreuten Energie und daher unabhängig von der Struktur des Stoffes. Dieser Satz wurde schon von Barkla (23) zu einer ersten Bestimmung der Elektronenzahl von Atomen verwendet und kann nach den Untersuchungen von Coven, Jauncey, Pennel (23) u. a. in guter Näherung als experimentell gesichert gelten. Im Gegensatz dazu hängt die integrale Energie der Kleinwinkelstreuung kolloider Systeme nach [32] von der Struktur ($l_c$), der Wellenlänge und dem Quadrat der Elektronendichtendifferenz bzw. allgemeiner von der mittleren quadratischen Schwankung der Elektronendichte $(\Delta\varrho)^2$ ab. Es besteht daher ein scheinbarer Widerspruch zwischen den Befunden im Weitwinkel- und im Kleinwinkelgebiet, der aus dem Quotienten der beiden Formeln deutlich ersichtlich ist: ($E_e$ Elektronenstreuung nach Compton):

$$E/E_e = (\Delta\varrho)^2\,\lambda^2\,l_c/(8\pi/3)\,\bar{\varrho}\,. \qquad [36]$$

Die integrale Energie der Kleinwinkelstreuung kann darnach ohne weiteres den für die Substanz zu erwartenden Wert $E_e$ um ein Vielfaches übersteigen. Aus alledem ist klar, daß die Kleinwinkelstreuung einen zusätzlichen Effekt darstellt, der keineswegs in der durch den Streuabsorptions-

koeffizienten erfaßten und an die Substanz selbst gebundenen Streuung enthalten ist. Alle von Compton und Allison (23) zitierten Experimente wurden an homogenen Stoffen und unter Ausschluß des Kleinwinkelgebietes durchgeführt. Umgekehrt folgt daraus, daß unsere Formeln nur für die wirkliche Kleinwinkelstreuung gelten. Es ist daher vom Standpunkt der Theorie aus durchaus korrekt — wenn auch nicht ganz exakt durchführbar —, wenn bei der Auswertung von Kleinwinkelstreuungs-Diagrammen der „Untergrund" abgezogen wird, so daß die Streukurve bereits bei kleinen Winkeln praktisch gegen null strebt.

### b) Verlauf der Streukurve bei kleinen Winkeln

A. Guinier konnte in seiner grundlegenden Untersuchung (2) zeigen, daß die Streukurve verdünnter Systeme sich in guter Näherung durch eine Gaußsche Glockenkurve darstellen läßt. Die Übereinstimmung ist erfahrungsgemäß sehr gut, wenn ziemlich einheitliche globulare Teilchen vorliegen, wird aber immer unbefriedigender, je mehr diese von der Kugelgestalt abweichen und je größer die Polydispersität der Lösung ist. Die Guiniersche Näherung lautet:

$$\varphi(s) \doteq v_c \cdot e^{-s^2 R^2/3}, \qquad [37]$$

worin R den Streumassenradius (rayon de giration) bedeutet, der wie der Trägheitsradius der Mechanik definiert ist und mit Hilfe der Charakteristik auch für beliebig dichte Systeme folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$2R^2 = \frac{1}{v_c} \int_0^\infty 4\pi x^4 H(x)\, dx. \qquad [38]$$

Für den Grenzfall unendlich langer Stäbchen (Querschnitt q) und unendlich großer Blättchen (Dicke d) wurden vom Verfasser (5) andere Näherungsformeln abgeleitet, die infolge der Voraussetzung unendlicher Größe bei kleinsten Winkeln nicht mehr gelten können, was aber ihren Wert im experimentell zugänglichen Winkelbereich nicht beeinträchtigt:

Stäbchen:

$$\varphi(s) = q \cdot \frac{\pi}{s}\, e^{-s^2 R^2/2} \qquad [39]$$

Blättchen:

$$\varphi(s) = d \cdot \frac{2\pi}{s^2} \left(\frac{\sin sd/2}{sd/2}\right)^2. \qquad [40]$$

Hierin bezieht sich R nur auf den Querschnitt des Stäbchens. Die Faktoren $\pi/s$ und $2\pi/s^2$, die als Lorentzfaktoren angesprochen werden können, berücksichtigen offenbar die unendliche Ausdehnung in einer bzw. zwei Dimensionen. Die Diskussion des Lorentzfaktors sei auf den nächsten Abschnitt verschoben.

Wenn auch die Guiniersche Näherung nur einen Spezialfall — allerdings von größter praktischer Wichtigkeit — darstellt, so beschreibt sie doch das Verhalten der Streukurve bei kleinsten Winkeln richtig durch eine Schmiegungsparabel zweiter Ordnung. Wir erhalten dieses Ergebnis am einfachsten durch Reihenentwicklung von [23] analog dem loc. cit. (5) entwickelten Verfahren:

$$\varphi(s) = v_c \left(1 - \frac{R^2 s^2}{3} + \ldots\right). \qquad [41]$$

Damit ist auch der Streumassenradius eine Größe, die hypothesenfrei aus der Streukurve entnommen werden kann, vorausgesetzt, daß diese bis zu genügend kleinen Winkeln gemessen wird. Die Untersuchung des parabolischen Kurventeils kann entweder nach Guinier (2) durch Auftragung von ln i gegen $z^2$ oder einfach von i gegen $z^2$ geschehen. In beiden Fällen sollte sich im innersten Teil der Kurve eine Gerade ergeben, aus deren Neigungstangente in einfacher Weise der Streumassenradius R folgt. Es muß aber gesagt werden, daß die anschauliche Bedeutung von R nur bei annähernder Gültigkeit der Guinierschen Näherung vorhanden ist. Bei starkem Hervortreten von interpartikulären Interferenzen kann $R^2$ sogar negativ werden, d. h. die Streukurve beginnt dann konvex zur Abszisse. In diesem Fall muß die Streukurve mindestens ein Maximum besitzen.

### c) Asymptotisches Verhalten der Streukurve gegen große Winkel; Zusammenhang mit der inneren Oberfläche

Die obige Feststellung, daß der innerste Teil der Streukurve stets im Sinne einer quadratischen Parabel mit horizontaler Tangente verläuft, ist eigentlich überraschend. Da zwischen der Charakteristik und der Streukurve, wie mehrfach erwähnt, eine vollkommene mathematische Reziprozität besteht, könnte man versucht sein, die Ableitung von [41] ganz analog ausgehend von [26a] durchzuführen, woraus folgen müßte, daß auch die Charakteristik sich durch eine gerade Funktion mit horizontaler Anfangstangente darstellen lassen müßte. Das steht aber im Widerspruch zu [21], wonach die Charakteristik eine bestimmte Anfangsneigung abhängig von der inneren Oberfläche besitzt (vgl. Abb. 2). Der Grund für dieses abweichende Verhalten liegt darin, daß eine Reihenentwicklung im Sinne von [41]

nur dann konvergiert, wenn die Funktion im Integranden sich nicht bis ins unendliche erstreckt oder zumindest stärker als jede Potenz abklingt. Für die Charakteristik können wir diese Bedingung immer als erfüllt ansehen. Wäre sie es nicht, dann hätten die obigen Ausführungen über den Streumassenradius keinen Sinn. Die Streukurve hingegen klingt grundsätzlich wie $s^{-4}$ aus, falls eine innere Oberfläche vorhanden ist. Unter Abklingen wollen wir dabei das erste Glied einer Entwicklung nach negativen Potenzen verstehen, das einen konstanten Koeffizienten hat; denn modulierte Glieder, wie etwa z. B. $\sin s/s^n$, liefern ja im Durchschnitt bei großem s null, und solche Modulationen kommen bei experimentellen Kurven nicht zur Geltung, weil stets Einflüsse vorhanden sind, die eine Verschmierung der Kurve über einen kleinen Bereich bewirken. Es ist daher durchaus berechtigt und entspricht einfach den tatsächlichen Verhältnissen, wenn man der Diskussion „geglättete" Kurven zugrunde legt.

Wir wollen nun zeigen, daß aus dem Vorhandensein einer inneren Oberfläche ein Auslauf der Streukurve wie $s^{-4}$ folgt. Behandeln wir zu diesem Zweck einmal die Charakteristik wie eine Streukurve und fragen wir nach dem zugehörigen Streumassenradius. Bei der üblichen Auswertung nach Guinier müssen wir dafür den Wert unendlich erhalten, wenn die Charakteristik mit endlicher Neigung beginnt. Daher muß auch das entsprechende Integral [38] $\int_0^\infty \varphi s^4 ds$ unendlich werden. Andrerseits wurde aber schon gezeigt, daß das Integral $\int_0^\infty \varphi s^2 ds$ (Invariante [27]) einen bestimmten endlichen Wert hat. Daraus geht hervor, daß die Streukurve wie $s^{-4}$ oder $s^{-5}$ abklingen muß. Eine kleine Rechnung (Anhang 3) zeigt, daß nur gerade Potenzen vorkommen können. Das Ergebnis lautet:

$$s \to \infty; \qquad \varphi(s) = \frac{2\pi}{w\,w} \frac{O}{V} \cdot \frac{1}{s^4} \ldots \qquad [42]$$

bzw. für die spaltverschmierte Kurve (Anh. 3):

$$s \to \infty; \qquad \hat{\varphi}(s) = \frac{\pi^2}{w\,w} \frac{O}{V} \cdot \frac{1}{s^3}. \qquad [43]$$

Die vorstehende Argumentation kann natürlich nicht streng funktionentheoretischen Ansprüchen genügen, da z. B. die Konvergenzfrage nicht näher berührt wurde. Das Ergebnis ist aber vollkommen verläßlich und läßt sich an allen exakt berechneten Streukurven verifizieren, worauf hier nicht näher eingegangen sei. Es dürfte sich schon deswegen nicht lohnen, weil die Formeln [42] und [43] für eine praktische Auswertung kaum in Frage kommen. Sie haben aber vielleicht ein gewisses prinzipielles Interesse. Jedenfalls haben wir gesehen, daß der innere Teil der Charakteristik den äußeren Verlauf der Streukurve bestimmt und der äußere Teil der Charakteristik (endliche Ausdehnung) sich im inneren Teil der Streukurve bemerkbar macht (horizontale Tangente).

## II. Die Kleinwinkelstreuung mizellarer Systeme

### 1. Problemstellung

Zwei Gründe sprechen dafür, die Untersuchung der Kleinwinkelstreuung dichter kolloider Systeme mit den mizellaren Systemen zu beginnen. Erstens stellen diese einen besonders einfach zu behandelnden und gut untersuchten Spezialfall dar. Zweitens handelt es sich bei den mizellaren Systemen um einen in der Natur bei hochpolymeren Faserstoffen häufig realisierten Typ.

Die tiefste Einsicht in den mizellaren Aufbau von Faserstoffen wurde beim Studium der Zellulose durch O. Kratky, P. H. Hermans u. a. gewonnen. Insbesondere erbrachte eine quantitative Untersuchung des Deformationsvorganges bei wiedergefällter Zellulose (24), sowie der Kleinwinkelstreuung (11, 25) von höher orientierten Fäden den Beweis, daß die Zellulosemizellen, d. h. die übermolekularen kristallinen Einheiten, Blättchengestalt haben. Diese Erkenntnis zusammen mit der Tatsache, daß die makroskopische Dichte von trockenen Zellulosefäden nur wenig von der der kristallinen Mizellen abweicht (26, 27), führte O. Kratky zu seiner bekannten Strukturvorstellung einer Ordnung in kleinen Bereichen (27). Danach sollen die blättchenförmigen Mizellen flach aneinander liegen wie die Blätter eines Buches, so daß benachbarte Mizellen auch annähernd parallele Lagen haben. Diese Vorstellung wurde durch die Berücksichtigung der Aufspaltung der Mizellenden (Fransenmizelle) (28) noch weiter verfeinert. Neuere Untersuchungen (29) haben es sehr wahrscheinlich gemacht, daß auch die amorphen Zwischenbereiche blättrig aufgespalten sind (lamellare Scharniere).

Eine ähnliche Struktur wie bei der Zellulose wurde auch bei Faserproteinen nachgewiesen, so am Seidenfibroin (30) und am Keratin (31). Nachdem auch bei Kau-

tschuk durch Mark und Susich (32) (zum erstenmal) Blättchenmizellen gefunden worden sind, dürfen wir wohl annehmen, daß es sich hier um einen in der Natur weitverbreiteten Bautyp handelt.

Für eine strenge mathematische Behandlung werden wir ein idealisiertes Modell verwenden. Die Mizellen ebenso wie die Zwischenräume werden als Blättchen von praktisch unendlicher Ausdehnung, aber endlicher, im allgemeinen schwankender Dicke betrachtet. Sie liegen abwechselnd mit den Flächen aneinander, so daß sie ein unendlich ausgedehntes lineares Aggregat (Mizellenpaket) bilden. Diese Aggregate sind im System in allen Orientierungen vorhanden, so daß dieses makroskopisch isotrop ist. Ferner wollen wir zunächst nur statistisch homogene ungekoppelte Systeme in Betracht ziehen. Damit ist gemeint, daß alle Mizellenpakete statistisch gleichwertig sind, d. h. dieselbe Mannigfaltigkeit von Mizellen und Zwischenräumen enthalten, und daß keine Kopplung zwischen benachbarten Bausteinen besteht, also die Wahrscheinlichkeit, z. B. eine dicke Mizelle anzutreffen, von der Größe der benachbarten Mizellen unabhängig ist. Diese Bedingungen sind nicht unbedingt gewährleistet; es liegen bis jetzt aber bei keiner Substanz Anzeichen für das Gegenteil vor.

Weniger plausibel ist die Annahme einer unendlichen Ausdehnung der linearen Aggregate. Wie der Verfasser (33) zeigen konnte, bewirkt eine Begrenzung der Mizellenpakete das Auftreten einer zusätzlichen Streuung bei kleinen Winkeln, die später als Kleinwinkelstreuung (15) bezeichnet wurde. Sie kann gewissermaßen als die Kleinwinkelstreuung des ganzen Pakets aufgefaßt werden, gestattet aber ohne zusätzliche Information keine eindeutige Auswertung hinsichtlich der Paketgröße, wie loc. cit. ausgeführt wurde. Ihre Intensität nimmt mit der Paketgröße rasch ab. Dazu kommt noch, daß bei sehr großen Gebilden die Fraunhofersche Näherung versagt (vgl. I/4). Wenn wir noch bedenken, daß die Abgrenzung eines isolierten Mizellenpaketes an sich auch nur eine Willkür darstellt, die nur beim Vorliegen sehr ausgedehnter Zwischenbereiche einen definierten Sinn hat, dann scheint es vielleicht gerechtfertigt, von dieser schwer zu behandelnden und nicht sehr wesentlichen Komplikation zunächst überhaupt abzusehen. Aus demselben Grund kann sich der Verfasser zum Teil auch nicht den recht weitgehenden Folgerungen anschließen, die R. Hosemann (34) aus der strengen mathematischen Behandlung begrenzter eindimensionaler Systeme gezogen hat. Es scheint überhaupt in diesem Fall nicht ratsam, die exakte Behandlung zu weit zu treiben, da gerade bei mizellaren Systemen die tatsächliche Streukurve durch nicht erfaßbare Komplikationen (amorphe Bereiche, Hohlräume u. dgl.) verfälscht sein wird.

Die oben eingeführte Definition eines mizellaren Systems führt zu einer Aufspaltung der Streufunktion in zwei Faktoren, von denen der eine die Struktur längs der Paketachse beschreibt (Strukturfaktor und Gitterfaktor), der andere die Ausdehnung der Blättchen berücksichtigt (Lorentzfaktor), ohne daß diese explizit darin enthalten ist. Dieser Lorentzfaktor, der bis jetzt wenig Beachtung gefunden hat, ist typisch für mizellare Systeme und scheint für den charakteristischen steilen Anstieg der Kleinwinkelstreuung der Zellulose verantwortlich zu sein.

Die Berechnung des zweiten Faktors läuft auf ein eindimensionales Streuproblem hinaus. Das ist der Grund, warum die mizellaren Systeme einen besonders einfachen Spezialfall darstellen. Das eindimensionale Problem ist von mehreren Autoren eingehend bearbeitet worden. Die erste Arbeit auf diesem Gebiet stammt wohl von Prins und Zernicke (35); in der Folge haben sich J. J. Hermans (36), R. Hosemann (34), der Verfasser (33) u. a. damit beschäftigt. Vor allem die grundlegende Arbeit von J. J. Hermans hat einen Teil des Problems zu einem vorläufigen Abschluß gebracht. Wir werden auch in dieser Arbeit von seiner allgemeinen Streuformel Gebrauch machen.

Die Kleinwinkelstreuung der Zellulose, das Musterbeispiel eines mizellaren Systems, hat eine gewisse historische Bedeutung für die Entwicklung der Theorie der Kleinwinkelstreuung überhaupt. An diesem Spezialfall wurde von O. Kratky (6) zum erstenmal die Vorstellung des „dichtgepackten" Systems entwickelt und die Bedeutung der intermizellaren Interferenz in den Vordergrund gestellt im Gegensatz zu R. Hosemann (7), der die Zellulose als verdünntes System betrachtete und demgemäß ihre Kleinwinkelstreuung als reine Partikelstreuung interpretierte. Der Streit dieser beiden gegensätzlichen Auffassungen, der bis heute noch nicht abgeschlossen ist, hat sich in der Folge als sehr fruchtbar erwiesen und zu einer wertvollen Vertiefung der

Theorie geführt. Es ist mit ein Ziel der vorliegenden Arbeit, zu einer Klärung dieser grundsätzlichen Frage beizutragen.

## 2. Die Streuung der Einzelmizelle; der Lorentzfaktor

Wir betrachten ein verdünntes System von Mizellen der angegebenen Art (unendliche Fläche, gleichmäßige Dicke d). Dann ist die Streukurve durch Formel [40] in Kapitel I gegeben:

$$\varphi(s) = \frac{2\pi}{s^2} \cdot d\left(\frac{\sin s\,d/2}{s\,d/s}\right)^2; \qquad s = \frac{4\pi}{\lambda}\vartheta. \qquad [1]$$

Diese Formel kann auf verschiedene Weise (5) abgeleitet werden. Wir wollen hier dem Gedankengang von Abschnitt I/5c folgen. Die spezifische Oberfläche ist offenbar gleich: $O/V = 2/d$, woraus nach I(21) folgt: $h(x) = 1 - x/2d$. Dieser Ausdruck gilt streng zunächst nur bis $x = d/2$, tatsächlich aber bis $x = d$, wie eine elementare, hier zu übergehende Rechnung zeigt. Für $x > d$ wird aus der Abstandskugel vom Radius x eine Zone $2\pi x d$ herausgeschnitten, so daß gilt: $h(x) = d/2x$. Die gesamte Belegungsfunktion — unter den oben gemachten Voraussetzungen identisch mit der Charakteristik — besteht somit aus zwei stetig ineinander übergehenden Ästen:

$$h(x) = H(x) = \begin{cases} 1 - x/2d & \text{für } x < d \\ d/2x & x > d. \end{cases} \qquad [2]$$

Die weitere Rechnung nach I [23] führt nun auf Formel [1]. Der Rechengang ist in Anhang 4 zu sehen.

Die Streufunktion zerfällt in zwei Faktoren, den Lorentzfaktor*) $2\pi/s^2$ und den Dickenfaktor (Strukturfaktor) $d\,[(\sin sd/2)/(sd/2)]^2$. Letzterer ist identisch mit der Streuung eines unendlich dünnen Stäbchens der Länge d, das parallel zur Strahlensymmetrale (Spiegelnormale) liegt. Der Lorentzfaktor berücksichtigt offenbar die Flächendehnung der blättchenförmigen Mizellen, wobei eine leichte Verkrümmung keine wesentliche Rolle spielt, wie aus der obigen Ableitung hervorgeht. Der volle Sinn des Lorentzfaktors wird aber aus der folgenden anschaulichen Überlegung klar werden.

Wenn wir sehr große, aber mäßig dicke, regellos im Raum verteilte Lamellen mit parallelem, monochromatischem Röntgenlicht bestrahlen, dann können nur jene Lamellen in einer bestimmten Abbeugungsrichtung eine merkliche Streuintensität erzeugen, deren Projektion auf die Spiegelnormale nicht zu groß ist. Dies ist dann und nur dann der Fall, wenn die Lamellenebene etwa mit der Spiegelebene zusammenfällt oder anders ausgedrückt, wenn die Flächennormale mit der Spiegelnormale nur einen kleinen Winkel einschließt. Aus der ganzen Mannigfaltigkeit der Lamellenlagen wird bei einem bestimmten Strahlengang also nur ein kleiner Bruchteil herausgegriffen, den wir etwa durch den Raumwinkel desjenigen Kegels um die Spiegelnormale messen können, innerhalb dessen die Normalen aller merklich streuenden Lamellen liegen. Natürlich existiert hier keine scharfe Grenze, aber es genügt für diese nur relative Betrachtung, eine willkürliche Festsetzung zu treffen; z. B. können wir als merklich streuend alle Lamellen bezeichnen, deren Flächen einen Gangunterschied kleiner bis gleich einer Wellenlänge erzeugen. Die effektive Zahl der streuenden Lamellen ist proportional dem Quadrat des Kegelöffnungswinkels, und dieser ist nach den einfachsten Grundsätzen der Beugung umgekehrt proportional der linearen Ausdehnung L der Lamellenfläche und dem Abbeugungswinkel $2\vartheta$, aber proportional der verwendeten Wellenlänge $\lambda$, also zusammen pp. $1/Ls$. Die Streuintensität ist cet. par. sicher proportional der Lamellenfläche und der effektiven Zahl der streuenden Lamellen, somit insgesamt proportional $L^2/s^2L^2 = 1/s^2$. Das ist aber bis auf einen konstanten Koeffizienten der Lorentzfaktor.

Natürlich gelten diese Überlegungen nicht mehr für so kleine Abbeugungswinkel, daß der Gangunterschied in keiner Lage wesentlich größer als eine Wellenlänge ist. Insbesondere muß der Grenzwert des Lorentzfaktors beim Winkel 0 nach unseren Normierungsbedingungen gleich der Lamellenfläche sein, während er nach [1] unendlich wird. Zur Abschätzung, wie weit unser Faktor in erster Näherung gültig bleibt, können wir z. B. die a. a. O. (5) berechnete exakte Formel für eine unendlich dünne Kreisscheibe vom Durchmesser L heranziehen:

$$\text{Lorentzfaktor} = \mathfrak{L} = \frac{2\pi}{s^2}\,[1 - A_1(sL)];$$

$$A_1(x) = \frac{2}{x}\,J_1(x) \qquad [3]$$

Besselfunktion erster Ordnung;

$$\lim_{s \to 0} \mathfrak{L} = \frac{L^2\pi}{4}$$

Lamellenfläche.

Die reduzierte Besselfunktion $A_1$ strebt schnell in abklingenden Wellen dem Grenzwert 0 zu (37), wobei in unserem Fall die Annäherung dadurch noch viel besser wird, daß schnellperiodische Modulationen der Streukurve im Experiment immer ausge-

*) In einer früheren Arbeit (33) als Produkt von Höhenfaktor und Breitenfaktor ausgedrückt.

schmiert werden. Wir können sagen, daß das Korrekturglied $A_1$ (s L) etwa beim Wert $sL = \pi$, d. h. beim halben Braggschen Winkel des Scheibendurchmessers auf Null abgeklungen ist. Bedenken wir das Auflösungsvermögen ($\sim$ 500 Å) einer normalen Kleinwinkelkamera und vergleichen wir mit den Dimensionen von etlichen Hundert bis Tausend Å, die wir vernünftigerweise erwarten müssen, wenn wir von Lamellen oder Mizellen reden, dann wird klar, daß unser Lorentzfaktor im derzeit experimentell zugänglichen Winkelbereich wohl immer ausreichen wird.

Wir erkennen aber auch, daß es ein Irrtum wäre zu glauben, daß man den Lorentzfaktor bei einem orientierten System in erster Näherung vernachlässigen könnte. Denn es gelingt bei den bekannten mizellaren Faserstoffen nie, eine so gute Orientierung zu erreichen, daß nicht doch noch eine für das Auftreten eines Lorentzfaktors zumindest teilweise genügende Lagenmannigfaltigkeit übrigbleibt. Dazu kommt noch die stets vorhandene Divergenz des Primärstrahls, die in derselben Richtung wirkt. Hätten wir aber doch ein System mit idealer Orientierung und einen vollkommen parallelisierten Primärstrahl, dann würden wir im allgemeinen eine asymmetrische Streukurve mit einem Maximum beim Reflexionswinkel erhalten. Auf keinen Fall könnten wir wie mit einem eindimensionalen System rechnen, wenn die Mizellflächen genügend groß sind. Die Verhältnisse liegen also bei einem orientierten System komplizierter als bei einem unorientieren, und wir werden daher unsere Betrachtungen auf dieses beschränken.

Im folgenden soll also stets vorausgesetzt sein, daß die Streufunktion $\varphi$ als Produkt des Lorentzfaktors $\mathfrak{L}$ und der linearen Streufunktion $\varphi_l$ dargestellt werden kann:

$$\varphi(s) = \mathfrak{L} \cdot \varphi_l(s); \qquad \mathfrak{L} = \frac{2\pi}{s^2}. \qquad [4]$$

Die lineare Streufunktion kann analog I [23] durch eine im Eindimensionalen definierte Charakteristik ausgedrückt werden:

$$\varphi_e(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} H_e(x) \cos s x \cdot dx; \quad \varphi_e(0) = v_e = \int_{-\infty}^{+\infty} H_e(x)\, dx. \qquad [5]$$

Diese Formel ist aber zur tatsächlichen Berechnung der Streukurve nicht sehr zweckmäßig und soll nur erwähnt werden, um den Anschluß an die Formeln des vorigen Kapitels zu sichern. Für die weiteren Untersuchungen werden sich einfachere Wege ergeben.

## 3. Das Schichtmodell

Um die Modifikation der Streukurve durch die Anordnung der Mizellen zu illustrieren, betrachten wir zunächst ein möglichst einfaches und ungeordnetes System. Wir mischen Schichten von Mizell- und Zwischenraummaterie, die der Einfachheit halber alle von derselben Dicke d angenommen seien, völlig willkürlich miteinander. Man kann sich ein solches System etwa folgendermaßen konstruiert denken: man mischt Lose, z. B. schwarze und weiße Kugeln, im Verhältnis w:w in einer Urne und bestimmt durch Ziehen einer Kugel, ob eine Mizell- oder Zwischenraumschicht aufgelegt werden soll. Eine Mizelle der Dicke 3d würde z. B. dann zustande kommen, wenn nach einer weißen Kugel dreimal schwarz und hierauf wieder weiß gezogen wird. Durch diese Konstruktionsvorschrift erhalten wir ein System, in dem Mizellen und Zwischenräume verschiedener Dicke, die allerdings nur ein Vielfaches von d sein kann, abwechseln (Abb. 4a). Die Statistik der Mizell- und Zwischenraumdicken ergibt sich nach elementarer Wahrscheinlichkeitsrechnung:

$$A_n = \mathfrak{w}\, w^{n-1}; \qquad a = d/\mathfrak{w}; \qquad \xi^2 = w;$$

$$B_n = w\, \mathfrak{w}^{n-1}; \qquad b = d/w; \qquad \eta^2 = \mathfrak{w}.$$

Hierin bedeuten $A_n$ die Wahrscheinlichkeit einer Mizelldicke nd, a deren Mittelwert und $\xi^2$ die relative quadratische Schwankung um denselben. $B_n$, b und $\eta^2$ sind analog für die Zwischenräume definiert.

Dasselbe System kann aber noch in anderer Weise interpretiert werden, indem wir die einzelnen Mizellschichten als Mizellen auffassen. Das ist möglich, wenn wir Zwischenräume der Größe null zulassen. Wir haben hier ein Beispiel vor uns, wo der Begriff der Mizelle und damit der allgemeinere Begriff der Partikel nicht eindeutig zu fas-

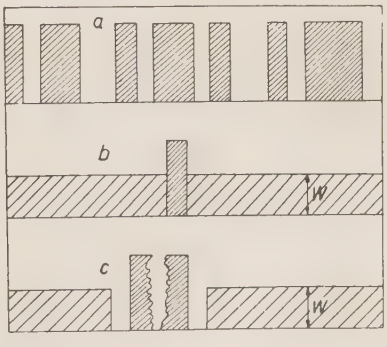


Abb. 4 a) Schematische Darstellung des Schichtmodells
b) Mizellschicht mit verschmierter Umgebung
c) Mizelle mit verschmierter Umgebung

sen ist. Dieser Umstand wird später noch mehr als eine Eigentümlichkeit dichtgepackter Systeme hervortreten. Für die Streukurve darf es aber natürlich keinen Unterschied machen, in welcher Weise wir die Struktur interpretieren.

Zweckmäßig gehen wir dabei von der zweiten Auffassung aus. Abb. 4b zeigt eine Schichtmizelle mit ihrer „verschmierten" Umgebung, also sozusagen die Belegungsfunktion vom Mittelpunkt einer Schicht aus gerechnet. Der Verlauf ist ohne Rechnung verständlich, wenn wir bedenken, daß nur der Zufall darüber entscheidet, ob eine Schicht in der Nachbarschaft als Mizelle oder als Zwischenraum zu werten ist. Die Berechnung der linearen Streufunktion ist nun höchst einfach. Nach den Ausführungen zu Beginn dieser Arbeit ist der Formfaktor f jeder Mizelle mit der Summe der Formfaktoren aller Mizellen (unter Berücksichtigung der Phase) einschließlich der betreffenden selbst zu multiplizieren. Diese Summe ist aber im Mittel offenbar gleich dem Formfaktor F von Mizelle plus verschmierter Umgebung (Abb. 4b), wobei natürlich in bekannter Weise ein konstanter Untergrund abzuziehen ist. Sind Mizellen verschiedener Größe vorhanden, dann muß noch der Mittelwert über diese Produkte gebildet werden. Die allgemeine Formel lautet daher in der richtigen Normierung:

$$\varphi_e = \frac{1}{a\,\mathfrak{w}}\,\overline{f\,F}, \qquad [6]$$

worin das Überstreichen die Mittelwertbildung bezeichnet.

In unserem Spezialfall ist F einfach gleich $\mathfrak{w}f$, wie aus der Abbildung unmittelbar hervorgeht. Eine Mittelung ist nicht notwendig; wir erhalten daher sofort:

$$\varphi_e = \frac{1}{d\,\mathfrak{w}}\,f\cdot\mathfrak{w}\,f = d\left(\frac{\sin s\,d/2}{s\,d/2}\right)^2;\quad f = \frac{\sin s\,d/2}{s/2} \qquad [7]$$

in Übereinstimmung mit (1). Das Ergebnis kann nicht weiter überraschen. Es resultiert eine reine Partikelstreuung, als ob die einzelnen Mizellschichten ein verdünntes System bilden würden. Der Einfluß der Packungsdichte und der Größenstatistik der eigentlichen Mizellen von Abb. 4a ist in der Streukurve überhaupt nicht wahrzunehmen. Diese bilden demnach ihrerseits hinsichtlich der Kleinwinkelstreuung keineswegs ein verdünntes System. Das geht auch aus Abb. 4c hervor, die den Einfluß einer Mizelle auf ihre Umgebung darstellt. Das Diagramm ist unmittelbar aus der Konstruktionsvorschrift verständlich. Daraus kann nach [6] die Streufunktion abgeleitet werden. Die Rechnung, die in Anh. 5 im einzelnen ausgeführt ist, ergibt wieder das Resultat [7], wie es sein muß.

Das hier behandelte Schichtmodell wirkt natürlich sehr konstruiert und wirklichkeitsfremd, vor allem weil es nur diskrete Mizell- und Zwischenraumgrößen enthält. Es kann aber ohne weiteres auf eine kontinuierliche Größenstatistik verallgemeinert werden, indem wir eine entsprechende Mannigfaltigkeit von Schichten zum Aufbau verwenden Der Konstruktionsvorgang würde dann darin bestehen, daß zunächst eine bestimmte Schicht durch Zufall ausgewählt und dann durch Auslosung entschieden wird, ob diese zu einer Mizelle oder zu einem Zwischenraum gehören soll. Eine explizite Wiedergabe der Rechnung ist vielleicht überflüssig, denn die bloße Überlegung läßt erkennen, daß das Resultat im Prinzip dasselbe sein muß wie oben: Die Streukurve ist eine reine Partikelstreuung, bestehend aus der Überlagerung der Formfaktorquadrate der Schichten.

Interessanter als einzelne spezielle Ergebnisse sind gewisse Folgerungen allgemeiner Natur, die wir aus dem Schichtmodell ziehen können. Zunächst ist dadurch gezeigt, daß ein beliebig dichtgepacktes System ohne weiteres hinsichtlich der Röntgenbeugung verdünnt wirken kann. Aber die so erhaltene Partikelstreuung steht in keinem eindeutigen Zusammenhang mit den wirklichen Partikeln (Mizellen), wie sie z. B. Abb. 4a zeigt. Dieser Umstand muß besonders hervorgehoben werden, weil vielfach die Auffassung vertreten wird, daß man bei genügender Unregelmäßigkeit der Teilchen die Phasenbeziehungen zwischen ihnen vernachlässigen kann. R. Hosemann hat in einer neueren Arbeit (16) einen sehr allgemein formulierten Satz aufgestellt, wonach immer dann eine interferenzfreie Superposition der Streuung der einzelnen Partikeln zu erwarten ist, wenn die relative statistische Schwankung ihrer Größe die Packungsdichte erreicht oder überschreitet. Diese Voraussetzung ist in unserem Fall erfüllt. Trotzdem folgt die Streukurve nicht dem Satz von Hosemann. Das ist schon deswegen nicht möglich, weil wir nach dem Reziprozitätsgesetz (I/5a) die Bezeichnung Mizelle und Zwischenraum vertauschen können, die Streukurve also nicht eindeutig bestimmt wäre. Wenn wir die Auswertung von [7] aber doch im Sinne von Hosemann vornehmen, dann kommen wir zu

einem homodispersen System, für das der Satz eben nicht gilt. Dabei müssen wir uns vor Augen halten, daß die Auffassung der einzelnen Schichten als Mizellen, was gleichbedeutend ist mit der Zulassung einer endlichen Zahl von Zwischenräumen der Größe null, selbst wieder die Eindeutigkeit des Mizellbegriffes zerstört. Denn ein vorgelegtes System kann dann auf unendlich viele Arten in „Mizellen" zerlegt gedacht werden. Diese kurzen Überlegungen dürften bereits gezeigt haben, daß die Interpretation einer reinen Partikelstreuung keineswegs so unproblematisch ist, wie vielfach angenommen wird.

## 4. Die Statistik eindimensionaler Systeme

Ein eindimensionales System besteht ganz allgemein aus einer abwechselnden Folge von Strichen, die der Dicke x der Mizellen bzw. y der Zwischenräume entsprechen. Ein solches System ist statistisch eindeutig bestimmt durch die Häufigkeitsverteilungen A (x) und B (y), sofern nach unserer Voraussetzung die einzelnen Striche voneinander unabhängig sind. Die Mittelwerte sollen mit a bzw. b, die relativen quadratischen Schwankungen mit $\xi^2$ bzw. $\eta^2$ bezeichnet werden. Es gelten somit folgende Feststellungen für die Mizellen (und das analoge für die Zwischenräume):

$$\int_0^\infty A(x)\,dx = 1; \quad a \equiv \bar{x} = \int_0^\infty x\,A(x)\,dx; \quad \xi^2 = \frac{x^2}{a^2} - 1. \qquad [8]$$

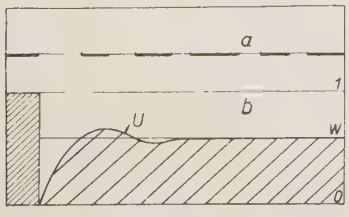


Abb. 5 a) Eindimensionales Strichgitter
b) Umgebungsfunktion U

Ein solches System (Abb. 5) hat den Charakter eines linearen Gitters mit der mittleren Periode d = (a + b). Sind insbesondere die x alle gleich lang, dann haben wir jenen Spezialfall vor uns, der wohl von O. Kratky (38) anläßlich der Diskussion der atomaren Verteilung in flüssigem Quecksilber und anderen Substanzen zum erstenmal als Modell vorgeschlagen und als Gitter mit Störungen zweiter Art bezeichnet wurde. Damit ist folgendes gemeint. Bekanntlich ist auch ein reales Gitter durch die Wärmebewegung immer mehr oder weniger gestört. Diese Störungen erster Art, wie sie oft bezeichnet werden, beeinträchtigen aber nicht die Fernordnung des Kristalls, weil von einem bestimmten Bezugspunkt aus gerechnet jeder Gitterbaustein dieselbe Schwankung um seine durch das ideale Gitter festgelegte Ruhelage vollführt. Anders ist es bei den Störungen zweiter Art, die für die Flüssigkeitsstruktur charakteristisch zu sein scheinen. Hier ist die Schwankung in Bezug auf den nächsten Nachbarn definiert, so daß sie mit zunehmender Entfernung vom Bezugspunkt nach den Gesetzen der Fehlerrechnung mit der Wurzel aus der Entfernung zunimmt. Wenn wir daher die Umgebung eines Gitterbausteines wie oben verschmieren (Abb. 5b), dann verliert sich auch eine anfänglich gute gittermäßige Ordnung, und wir erhalten in größerer Entfernung eine konstante Belegung w, wie wir es von einer Belegungsfunktion gewöhnt sind. Das Gitter besitzt nur eine „Ordnung in kleinen Bereichen". (27).

Am übersichtlichsten lassen sich die statistischen Verhältnisse für den eindimensionalen Fall*) nach Hosemann (34) durch das Faltungstheorem beschreiben. Unter Faltung zweier Funktionen A und B ist dabei der folgende mathematische Prozeß zu verstehen:

$$C(x) = A \widehat{B} = \int_0^x A(t)\,B(x-t)\,dt. \qquad [9]$$

In unserem Fall heißt dies folgendes: C (x) ist die Wahrscheinlichkeitsfunktion für den Abstand z. B. von der rechten Kante einer Mizelle zur rechten Kante der darauffolgenden Mizelle, also der schwankenden „Identitätsperiode". Das Faltungsintegral gibt einfach die Summierung über alle Möglichkeiten an, wie diese Strecke in eine Mizelle und einen Zwischenraum unterteilt sein kann. Mit anderen Worten, die Faltung stellt das mathematische Gesetz dar, nach dem sich Wahrscheinlichkeitsfunktionen von Strecken (Störungen zweiter Art) zusammensetzen.

Für den Faltungsprozeß gelten nun drei wichtige mathematische Sätze, die seinen Wert für das vorliegende Problem ausmachen. Erstens kann die Faltung beliebig oft

*) Eine kritische Betrachtung über die Möglichkeiten zur Verallgemeinerung auf den mehrdimensionalen Fall wird im II. Teil gebracht werden.

wiederholt werden, wobei die Reihenfolge der Teilschritte vertauschbar ist:

$$\widehat{A\,B}\,\widehat{C} = \widehat{C}\,\widehat{A\,B} \ldots \text{ usw.} \qquad [10]$$

Kommutativität der Faltung;

Zweitens ist das totale Integral über eine Faltung gleich dem Produkt aus den Integralen über die Faltungskomponenten:

$$\int_0^\infty \widehat{A\,B}\,dx = \int_0^\infty A\,dx \cdot \int_0^\infty B\,dx \qquad [11]$$

Normierung der Faltung;

Insbesondere entsteht so aus den auf 1 normierten Funktionen A und B wieder eine gleich normierte Funktion C. Der dritte Satz ist das Faltungstheorem der Fouriertransformation. Es besagt, daß die Fouriertransformierte einer Faltung gleich ist dem Produkt aus den Fouriertransformierten der Faltungskomponenten:

$$\mathfrak{F}(A) \equiv \int_0^\infty dx\, A(x)\, e^{isx}$$

Fouriertransformation; [12]

$$\mathfrak{F}(\widehat{A\,B}) = \mathfrak{F}(A) \cdot \mathfrak{F}(B)$$

Faltungstheorem der Fouriertransformation

Gestützt auf die Faltungssätze können wir nun leicht die Umgebungsfunktion U (x) berechnen. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, im Abstand x vom Rande einer Mizelle wieder einen Mizellenpunkt zu treffen, ganz ähnlich wie wir früher die Belegungsfunktion definiert haben. In größerer Entfernung muß U konstant gleich w werden. Die Wahrscheinlichkeit, vom Rand einer Mizelle aus gerechnet in der Entfernung x einen Punkt derselben Mizelle zu treffen, sei X (x). Sie ist jedenfalls gleich der Wahrscheinlichkeit, daß die betreffende Mizelle (jetzt durch ein eindimensionales Stäbchen dargestellt) größer ist als x, woraus sich sofort ergibt:

$$X(x) = \int_x^\infty A(t)\,dt. \qquad [13]$$

Unter Berücksichtigung des oben über die Bedeutung der Faltung Gesagten können wir nun schreiben:

$$U = \widehat{B\,X} + \widehat{B\,A^{2}\,X} + \widehat{B\,A^{3\,2}\,X} + \widehat{B\,A^{4\,3}\,X} + \ldots = \widehat{B\,X} + \widehat{C\,U}, \qquad [14]$$

worin die Iterierung der Faltung symbolisch durch einen Exponenten dargestellt ist. Die Umgebungsfunktion ist nach [14] die Lösung einer Integralgleichung. In ganz analoger Weise kann auch eine Funktion V(x) für die verschmierte Umgebung eines Zwischenraumes definiert werden.

Vorläufig interessiert uns die integrale Abweichung von der idealen Umgebungskurve in großer Entfernung (U = const=w; V = const = w). Im allgemeinen wird U eine Abweichung nach unten, V eine Abweichung nach oben zeigen. Jede Mizelle reißt sozusagen im Mittel ein Loch L in seine Umgebung. Ebenso ist im Mittel jeder Zwischenraum von einem Überschuß Ł umgeben. Wir definieren daher wie folgt:

$$L = 2\int_0^\infty dx\,[w - U(x)]; \qquad Ł = 2\int_0^\infty dx\,[V(x) - w]. \qquad [15]$$

Zwischen beiden Größen läßt sich leicht ein Zusammenhang herstellen. Das „Loch" L beruht ja darauf, daß definitionsgemäß an beiden Seiten einer Mizelle ein Zwischenraum anschließen muß, was im Mittel einen Fehlbetrag von 2bw gegenüber der Linie = const = w ergibt. Daran schließt sich aber noch nicht der endgültige Mittelwert w, sondern die Umgebungskurve V mit dem Überschuß Ł. Es muß daher gelten:

$$L = 2\,b\,w - Ł; \qquad L + Ł = 2\,l;$$
$$l = b\,w = a\,\mathfrak{w} = a\,b/(a+b) = w\,\mathfrak{w}\,(a+b). \qquad [16]$$

Hierin ist durch Definition eine reduzierte Länge l eingeführt, die sich zur Vereinfachung der Formeln als zweckmäßig erweisen wird. Die reduzierte Länge ist kleiner sowohl als a, als auch als b und nähert sich mit zunehmender Verdünnung (oder, was dasselbe ist, Verdichtung) dem kleineren von beiden Werten, also dem Mittelwert der verdünnten Komponente.

Um L und Ł zu berechnen, ist noch eine zweite Gleichung notwendig. Diese erhalten wir nach folgender Überlegung: Die Mittelwertbildung über die Umgebung eines beliebigen Punktes des Systems (ohne Rücksicht darauf, ob er zu einer Mizelle oder zu einem Zwischenraum gehört) muß unzweifelhaft zu einer Verschmierungskurve = const = w führen. Führen wir jedoch diese Verschmierung nur um Punkte aus, die zu einer Mizelle der Dicke x gehören, dann erhalten wir einen Überschuß = (w x – L), wie aus Abb. 4c unmittelbar ersichtlich ist. Soll nun die Umgebung aller Punkte verschmiert werden, die irgend einer Mizelle angehören, dann ist bei der Mittelwertbildung zu bedenken, daß die Zahl der Punkte in den einzelnen Mizellen nach ihrer Größe verschieden ist. Da wir nur einen relativen Wert brauchen, genügt es, die Zahl der Punkte gleich x zu setzen. Wir erhalten so für den mittleren Überschuß pro Mizelle den Wert:

$$x\,(\mathfrak{w}\,x - L) = \mathfrak{w}\,x^2 - a\,L = \mathfrak{w}\,a^2\,(1+\xi^2) - a\,L$$
$$= a\,[l\,(1+\xi^2) - L].$$

Einen analogen Ausdruck erhalten wir für das Defizit der Verschmierungskurve, wenn wir nur über die Umgebung von Zwischenraumpunkten mitteln:

$$\overline{y(w\,y-\mathfrak{L})} = w\,b^2(1+\eta^2)-b\,\mathfrak{L} = b[l(1+\eta^2)-\mathfrak{L}].$$

Beide Ausdrücke müssen genau gleich sein, denn die Mittelung über Mizellen und Zwischenräume soll ja weder einen Überschuß noch ein Defizit ergeben.

$$\begin{aligned} a[l(1+\xi^2)-L] &= b[\mathfrak{l}(1+\eta^2)-\mathfrak{L}] \quad ; \quad :(a+b)\\ w\,L-\mathfrak{w}\,\mathfrak{L} &= l[w(1+\xi^2)-\mathfrak{w}(1+\eta^2)]\\ L+\mathfrak{L} &= l\cdot 2\\ \hline L &= l[1+w\,\xi^2-\mathfrak{w}\,\eta^2]\\ \mathfrak{L} &= l[1-w\,\xi^2+\mathfrak{w}\eta^2]. \end{aligned} \qquad [17]$$

Es bleibt nun noch die Aufgabe, $v_l$ (definiert in [5]) zu berechnen. Der oben ausgeführte Verschmierungsvorgang ist genau derselbe, der nach der Beschreibung des vorigen Kapitels zur Belegungsfunktion $h_l$ und damit auch zur linearen Charakteristik $H_l$ führt, nur muß noch zur richtigen Normierung der Faktor $1/a\mathfrak{w}$ hinzugefügt werden. Damit folgt:

$$\begin{aligned} v_l &= \frac{1}{a\,\mathfrak{w}}\; a[l(1+\xi^2)-L]; \qquad l = a\,\mathfrak{w}\\ &= a[1+\xi^2-(1+w\,\xi^2-\mathfrak{w}\,\eta^2)] = a[\mathfrak{w}\,\xi^2+\mathfrak{w}\,\eta^2]\\ v_l &= l(\xi^2+\eta^2) = \varphi_l(0). \qquad [18]^*) \end{aligned}$$

$v_1$ kann als integrale Länge der Charakteristik betrachtet werden. Sie erweist sich als das Produkt der reduzierten Länge 1 mal der Summe der mittleren quadratischen Schwankungen $(\xi^2+\eta^2)$.

Wir wollen nun dieses Ergebnis kurz diskutieren. Als erstes fällt auf, daß $v_l$ und damit der Wert von $\varphi_l$ an der Stelle null von der Größenstatistik der Mizellen und Zwischenräume nicht explizit abhängt, sondern nur von den Mittelwerten und den mittleren Schwankungen. Dabei ist der Einfluß derselben für Mizellen und Zwischenräume gleich, unabhängig von ihrem mengenmäßigen Anteil am System. Mit verschwindender Schwankung der Größenstatistiken geht $v_l$ gegen null, und damit verschwindet auch die Streuung bei kleinsten Winkeln (der Lorentzfaktor verhindert das auch nicht), in voller Analogie zu dreidimensionalen Systemen, wo bei guter Ordnung der Partikeln (Kristalle und Flüssigkeiten) auch keine Streuung bei kleinen Winkeln auftritt, nur daß das streufreie Winkelgebiet dort wegen der Kleinheit der Atome und Moleküle größer ist.

*) Dieses Ergebnis wurde auch von Hosemann (34) aus der später zu besprechenden Formel [22] von J. J. Hermans (36) abgeleitet.

Besonders interessant ist der Übergang zum verdünnten System. Lassen wir unter Beibehaltung der Mizellen die Zwischenräume und damit b immer mehr anwachsen, dann strebt wohl l gegen a, der richtige Grenzwert von $v_l$ $[=x^2/a = a(1+\xi^2)]$ wird aber nur dann erreicht, wenn $\eta^2 = 1$, d. h. wenn die mittlere statistische Schwankung der Zwischenräume gerade 100% beträgt. Sowohl eine Abweichung nach unten als auch nach oben verhindert das Zustandekommen eines verdünnten Systems im Sinne der Kleinwinkelstreuung auch bei beliebiger Verdünnung. Eine zu kleine Schwankung bedeutet eine gewisse Regelmäßigkeit in der Anordnung der Mizellen. Eine höhere Schwankung führt auch wieder zu einer teilweisen Ordnung, indem Zusammenballungen von Mizellen, sogenannte „clusters", auftreten. Dem entspricht nach [18] eine hohe Intensität bei kleinsten Winkeln. Ein abnormal steiler Anstieg der Kleinwinkelstreuung gegen den Primärstrahl zu wurde übrigens schon öfters (39) durch die Bildung von clusters erklärt.

Wenn wir überlegen, wie eine statistische Größenverteilung aussehen muß, damit ihre relative statistische Schwankung möglichst groß (größer als 1) wird, dann bleibt eigentlich nur eine Möglichkeit: sie muß viele kleine Werte neben wenig großen enthalten. Mittlere Werte vermindern die Schwankung wieder. Große Schwankung ist also wesentlich verknüpft mit einer Entmischung der Statistik. Wir wollen dies an einem möglichst einfachen Beispiel verfolgen.

Die Statistik enthalte nur Abstände c mit der Wahrscheinlichkeit p und Abstände O mit der Wahrscheinlichkeit $\bar{p} = 1 - p$. Der Mittelwert ergibt sich dann sofort zu $b = pc$ und die Schwankung zu $\eta^2 = \bar{p}/p$, unabhängig von b und c. Obwohl wir auf diese Art $\eta^2$ beliebig groß machen können, würde das System dem Betrachter doch immer einen sehr geordneten Anblick bieten. Denn er müßte feststellen, daß Mizellen sehr verschiedener Größe vorliegen, die aber regelmäßig durch den gleichen Zwischenraum c getrennt sind. Man kann also, bildlich gesprochen, einen Überschuß an statistischer Schwankung ebensogut in die Mizellen wie in die Zwischenräume verlegen.

Wir haben gesehen, daß eine vollkommen regellose Verteilung durch eine Schwankung von 100% ausgezeichnet ist, und es erhebt sich die Frage, welche Verteilungsfunktion B (y) der Zwischenräume allen Anforderungen genügt, um zu einem verdünnten System im üblichen Sinn zu führen.

Statt die Zwischenräume unendlich groß zu machen, können wir auch die Mizellen unendlich klein, d. h. zu Punkten werden lassen. Ein ideal verdünntes System liegt dann vor, wenn die Umgebungsfunktion U konstant ist, u. zw. in unserem Fall gleich

1/b, weil ja im Mittel auf der Strecke b je ein Punkt liegen muß.
U muß der Integralgleichung (14) genügen, die sich jetzt vereinfacht zu:

$$U = B + \widehat{BU}; \qquad 1/b = B(y) + 1/b \cdot \int_0^y B(t)\, dt.$$

Differentation der letzten Gleichung liefert:

$$0 = B' + 1/b\, B,$$

woraus folgt:

$$B = \text{const} \cdot e^{-y/b}.$$

Die Integrationskonstante ergibt sich aus der Normierungsbedingung zu 1/b, womit die vollständige Lösung lautet:

$$B(y) = 1/b\, e^{-y/b}. \qquad [19]$$

Unter zufälliger oder regelloser Verteilung wollen wir in Hinkunft die durch [19] definierte Exponentialstatistik*) verstehen. Sie besitzt den Mittelwert b und die relative mittlere Schwankung 1, wie wir gefordert haben.

## 5. Die lineare Streukurve

Für den Grenzwert beim Winkel 0 haben wir gefunden:

$$\varphi_l(0) = v_l - l(\xi^2 + \eta^2); \qquad l = a\,b/(a+b). \quad [18]$$

Um diese Formel auszuwerten, vorausgesetzt, daß die Extrapolation auf den Winkel 0 überhaupt praktisch möglich ist, braucht man eine Messung der Absolutintensität. Diese kann durch Verwendung der Invariante I [27] umgangen werden, und wir gelangen so zu einer neuen Beziehung. Zu diesem Zweck schreiben wir zunächst nochmals die beiden Ausgangsformeln hin:

$$\varphi = \frac{2\pi}{s^2}\varphi_l\,; \quad [4] \qquad \text{inv.} = \int_0^\infty \varphi s^2 ds = 2\pi^2, \quad \text{I}[27]$$

woraus folgt:

$$\int_0^\infty \varphi_l ds = \pi = \text{inv.} \qquad [20]$$

Experimentell liegt eine Streukurve i vor (in willkürlichen Intensitätseinheiten) in Abhängigkeit vom Primärstrahlabstand z auf dem Film. Durch punktweise Multiplikation mit $z^2$ erhalten wir die dem eindimensionalen System entsprechende Streukurve $i_l$ (proportional $\varphi_l$). Bilden wir nun das Verhältnis des Wertes von $\varphi_l$ an der Stelle 0 zur neuen Invariante [20], so ändert sich nichts, wenn wir $\varphi_l$ durch $i_l$ ersetzen. Nur die Integrationsvariable werden wir zweckmäßig durch z ersetzen: $s = 2\pi z/\lambda R$:

$$\frac{\varphi_l(0)}{\int_0^\infty \varphi_l ds} = \frac{v_l}{\pi} = \frac{l_l(0)}{\frac{2\pi}{\lambda R}\int_0^\infty l_l\, dz}; \qquad v_l = \frac{\lambda R}{2} \cdot \frac{l_l(0)}{\int_0^\infty l_l\, dz}. \qquad [21]$$

Diesem Ergebnis können wir noch leicht eine andere, anschaulichere Form geben. Der Quotient Fläche von $i_l$ durch $i_l(0)$ bedeutet ja nichts anderes als die halbe integrale Breite $B_l$ der Streukurve $i_l$, wobei diese beidseitig zu nehmen ist (von $-\infty$ bis $+\infty$), also in derselben Weise wie $v_l$ die integrale Breite der Charakteristik bedeutet. Es folgt daher:

$$v_l B_l = \lambda R \qquad [21a]$$

oder in Worten ausgedrückt: die integrale Breite der Charakteristik $H_l$ und die integrale Breite der Streukurve $i_l$ des linearen Systems sind ineinander nach dem Braggschen Gesetz zugeordnet. Es sei nochmals betont, daß diese Formulierung von der Wahl der Einheiten völlig unabhängig ist. Natürlich kann Beziehung [21] auch auf andere Weise abgeleitet werden; wir begnügen uns mit dem Hinweis. Der von uns verwendete Lorentzfaktor gilt nicht mehr für sehr kleine Winkel, doch spielt dieser Umstand für die Extrapolation keine Rolle.

Die lineare Streufunktion $\varphi_l$ ist durch die Statistik der Mizellen A (x) und der Zwischenräume B (y) eindeutig bestimmt und muß daher mathematisch durch diese ausdrückbar sein. Dieses Problem wurde von J. J. Hermans (36) in allgemein gültiger Weise gelöst. Seine Formel lautet (bis auf einen Normierungsfaktor):

$$\varphi_l = \frac{1}{l} \cdot \frac{2}{s^2}\, \mathfrak{Re}\left(\frac{(1-\mathfrak{F})\,(1-\mathfrak{G})}{1-\mathfrak{F}\,\mathfrak{G}}\right), \qquad [22]$$

worin $\mathfrak{F}$ und $\mathfrak{G}$ die Fouriertransformierten von A und B bedeuten:

$$\mathfrak{F}(s) = \int_0^\infty dx\, A(x) \cdot e^{isx}; \qquad \mathfrak{G}(s) = \int_0^\infty dx\, B(x)\, e^{isx}.$$

Die Formel ist vollkommen symmetrisch in A und B, womit dem Reziprozitätsgesetz Genüge getan wird. Berücksichtigt man die Begrenzung des eindimensionalen Systems, dann tritt ein asymmetrisches Zusatzglied auf (Kleinstwinkelstreuung (33, 15)), das besonders von Hosemann (34) eingehend untersucht worden ist. Wir werden aus den eingangs erwähnten Gründen nicht näher darauf eingehen, hauptsächlich aber deswegen, weil es schwer ist, eine Abgrenzung dieser Art bei einem realen Objekt sinnvoll zu definieren.

Um die Kleinwinkelstreuung von mizellaren Systemen theoretisch zu untersuchen,

*) Die Verwendung der Exponentialfunktion ist in verschiedenen Gebieten der Statistik durchaus gebräuchlich. Im Zusammenhang mit einem speziellen eindimensionalen System wurde sie z. B. schon von Prins und Zernicke verwendet (35).

könnte man alle möglichen Statistiken vorgeben und die Streukurven nach [22] berechnen. Ein solches systemloses Vorgehen würde aber zu keiner Klärung des Problems führen. Wir werden uns daher begnügen, nur drei idealisierte Grenzfälle zu behandeln, die aber die wesentlichen Möglichkeiten abgrenzen und gleichzeitig die für eine praktische Auswertung in Frage kommenden Fälle in sich enthalten.

Für die Mizellen sowohl als auch für die Zwischenräume sind zwei Extremfälle denkbar: a) sie sind einheitlich; b) sie schwanken ganz regellos, d. h. nach der Exponentialstatistik. Durch Kombination dieser zwei Möglichkeiten ergeben sich drei Modelle, nämlich:

1. Das nicht oder leicht gestörte Gitter: Mizellen und Zwischenräume sind gleichförmig oder schwanken nur leicht um einen Mittelwert.

2. Das vollkommen gestörte Gitter: gleichförmige Mizellen mit regellosen Zwischenräumen (oder umgekehrt).

3. Das System mit regelloser Verteilung: sowohl Mizellen als auch Zwischenräume schwanken in ihrer Größe nach der Exponentialstatistik.

## 6. Die drei Grenzfälle

### a) 1. Grenzfall; das leicht gestörte Gitter:

Den eigentlichen Grenzfall stellt hier offenbar das ideale eindimensionale Gitter mit exakt untereinander gleichen Mizellen und Zwischenräumen dar. Dieses ist jedoch so bekannt und gleichzeitig für die praktische Anwendung auf mizellare Systeme wertlos, daß wir lieber gleich eine leichte Störung der Periodizität einführen. Die einfachste und zwangloseste Annahme ist hier wohl die einer Gaußschen Verteilung um den Mittelwert, solange man nur kleine Schwankungen betrachtet. Andernfalls würden infolge der unendlichen Ausdehnung der Gaußschen Glockenkurve negative Abstände in merklicher Menge auftreten. Ferner werden wir das System als sehr dicht ($w \sim 1$) betrachten, da nur unter dieser Annahme eine gitterähnliche Ordnung praktisch möglich erscheint. Dann genügt es zur Vereinfachung, die kleinen Zwischenräume als konstant anzunehmen, d. h. zwischen den Mizellen schwankender Dicke sollen sich kleine gleich dicke Spalten befinden. Der Identitätsabstand hat dann eine relative quadratische Schwankung $\delta^2 = w\xi^2$ um den Mittelwert $d = (a + b)$. Die loc. cit. (33) angegebene Streufunktion für dieses Modell lautet mit der richtigen Normierung:

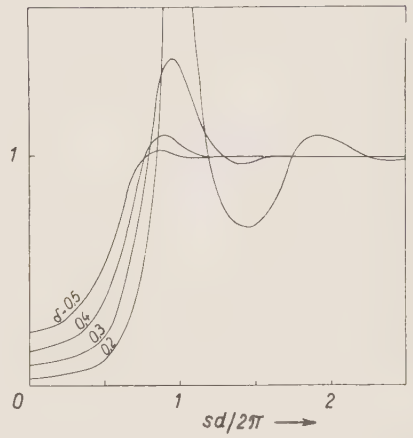


Abb. 6 Gitterfaktor des leicht gestörten Gitters (1. Grenzfall) für verschiedene mittlere Schwankungen δ der Periode d

$$\varphi_l = \frac{b}{w} \cdot \left(\frac{\sin w\,\mu/2}{w\,\mu/2}\right)^2 \cdot \frac{1-k^2}{1-2\,k\cos\mu + k^2}; \qquad k = e^{-\mu^2\delta^2/2}; \quad \mu = s\,d. \qquad [23]$$

Wie Abb. 6 zeigt, treten diffuse Reflexe auf, die bei genügender Störung des Gitters in der wirklichen Streukurve durch den Lorentzfaktor überdeckt werden können. Die Lage der Reflexe ist etwa, wenn auch nicht exakt, durch das Braggsche Gesetz gegeben. Die Reflexhöhe*) $\varphi^*_{ln}$ in der linearen Streukurve ergibt sich für die n-te Ordnung zu:

$$\varphi^*_{ln} = \frac{b}{w}\left(\frac{\sin w\,n\,\pi}{w\,n\,\pi}\right)^2 \cdot G_n;$$

$$G_n = \frac{1 + e^{-2\pi^2 n^2 \delta^2}}{1 - e^{-2\pi^2 n^2 \delta^2}}; \qquad n = 1, 2, 3 \ldots \qquad [24]$$

Da der Formfaktor des Zwischenraums unter unseren Annahmen eine sehr langsam veränderliche Größe darstellt, wird die Reflexhöhe in erster Linie durch den Gitterfaktor G dargestellt. In gleicher Weise gilt für die „Minima", d. h. die Stellen genau in der Mitte zwischen den Braggschen Winkeln, die Formel:

$$\varphi_{ln*} = \frac{b}{w}\left(\frac{\sin w\,n\,\pi}{w\,n\,\pi}\right)^2 \cdot \frac{1}{G_n}; \qquad n = 1/2, 3/2 \ldots \qquad [25]$$

Der Gitterfaktor nähert sich mit zunehmender Gitterstörung und wachsender Ordnung der Reflexe bzw. Minima sehr bald dem Grenzwert 1 (Abb. 6), so daß dann praktisch nur mehr die Streuung der Zwischenraumlamellen übrig bleibt. Dieses Verhalten wurde vor allem von R. Hosemann (34) näher studiert. Merkwürdigerweise

*) (genauer die Höhe beim Braggschen Winkel).

kommt dieser Autor aber zum Schluß, daß in dem Streuwinkelbereich, in dem die Reflexe praktisch völlig verwischt sind, die reine Partikelstreuung der Mizellen hervortreten sollte. Auf die Unhaltbarkeit dieser Ansicht wurde in der vorliegenden Arbeit schon aus anderen Gründen mehrmals hingewiesen (Reziprozitätsgesetz!), so daß sich eine weitere Diskussion erübrigen dürfte.

Da die Reflexschärfe im wesentlichen durch die statistische Abstandsschwankung bestimmt ist (der Einfluß der Mizellenzahl ist dagegen gering, wenn man nicht sehr kleine Pakete annehmen muß), ist es naheliegend, den Zusammenhang schärfer zu formulieren, um zumindest eine Abschätzung der Abstandschwankung aus der Streukurve zu ermöglichen. Am einfachsten ist es, von der integralen Reflexbreite auszugehen. Es ist eine in der Kristallographie durchaus bekannte Tatsache, daß die integrale Intensität eines Reflexes in sehr guter Näherung von seiner Schärfe, also von der Kristallitgröße und den Gitterstörungen, unabhängig ist. Es herrscht Übereinstimmung, daß dies auch für Störungen zweiter Art noch recht gut gilt. Auch an unserem Modell läßt sich das leicht zeigen. Zu diesem Zweck werden wir jedem Reflex jenes Flächenstück unter der Kurve $\varphi_l$ zuordnen, das durch die benachbarten Halbierungspunkte zwischen den Reflexen begrenzt wird. Die Variable $\mu$ geht daher für die n-te Ordnung von $(n-1/2)\,2\pi$ bis $(n+1/2)\,2\pi$. Die Integration läßt sich einfach nur durchführen, wenn der Formfaktor und die Größe k im Integrationsintervall als konstant mit ihrem Wert am Maximum angenommen werden. Wir integrieren daher nur den Gitterfaktor:

$$\int_{(n-1/2)2\pi}^{(n+1/2)2\pi} d\mu \cdot \frac{1-k_n^2}{1-2\,k_n\cos\mu+k_n^2} = \frac{1+k_n}{1-k_n}\int_{-\pi}^{+\pi}\frac{d\gamma}{1+\frac{4\,k_n}{(1-k_n)^2}\sin^2\frac{\gamma}{2}} = \frac{1+k_n}{1-k_n}\cdot\frac{2\pi}{\sqrt{1+\frac{4\,k_n}{(1-k_n)^2}}} = 2\pi\,. \qquad [26]$$

Die Fläche unter dem Gitterfaktor ist also für alle Ordnungen gleich und in erster sehr guter Näherung von der statistischen Schwankung unabhängig. Wir können [26] auch so ausdrücken, daß der Durchschnitt des Gitterfaktors für jeden Reflex gleich 1 ist. Daß die Näherung tatsächlich sehr gut arbeitet, erkennt man schon daraus, daß dieser Wert ja wirklich, wie oben gezeigt, für die höheren Ordnungen mit vollkommen verschmierten Maxima und Minima herauskommen muß. Die Übereinstimmung ist deswegen beachtlich, weil unsere Voraussetzungen bei der Rechnung eine gute Näherung eigentlich nur bei sehr scharfen Reflexen erwarten ließen. Eine weitere Kontrolle besteht in der Invariante [20], die ebenfalls bei dieser Näherung erfüllt wird (Anhang 6).

Es ist für eine spätere Anwendung wichtig, darauf hinzuweisen, daß die mittlere Reflexhöhe vom Identitätsabstand d unabhängig ist, die Fläche des Reflexes daher umgekehrt proportional zu d, wenn man als Abszisse nicht $\mu$, sondern den Streuwinkel oder die gleichwertige Größe s nimmt. Die integrale Breite $B_n$ (am Film) des Reflexes n-ter Ordnung ergibt sich nun leicht zu:

$$B_n \doteq \frac{\lambda R}{d}\,\frac{1-k_n}{1+k_n} \doteq \frac{\lambda R}{d}\,(n\pi\delta)^2. \qquad [27]^*)$$

Die letzte Näherung stimmt verhältnismäßig gut, solange der Reflex nicht zu diffus ist, in welchem Falle die Bestimmung einer Halbwertsbreite ja auch keinen vernünftigen Sinn hätte.

Fassen wir nun kurz zusammen, was das Modell 1 (leicht gestörtes Gitter) ergeben hat. Man wird es dann in Betracht zu ziehen haben, wenn ein sehr dichtes mizellares System von verhältnismäßiger Einheitlichkeit vorliegt. Charakteristisch dafür ist das Auftreten von mehr oder minder verschwommenen Reflexen, die aber keineswegs in der ursprünglichen Streukurve sichtbar sein müssen. Es genügt, wenn sie nach Eliminierung des Lorentzfaktors hervortreten. Dann können wir aus der Lage des ersten Reflexes (die weiteren dürften praktisch kaum mehr in Frage kommen) nach dem Braggschen Gesetz in erster Näherung den mittleren Identitätsabstand, d. h. etwa die mittlere Mizelldicke, entnehmen, während die integrale Breite eine Abschätzung der statistischen Größenschwankung der Mizellen gestattet. Der weitere Verlauf der linearen Streukurve zeigt eine deutliche Tendenz, einfach in die Streuung der Zwischenräume überzugehen, indem der Gitterfaktor eine Konstante wird. Allzugroße Erwartungen

*) Zu einer ähnlichen Formel, aber unter Berücksichtigung der Paketgröße, gelangte Hosemann (34). Seine allgemeiner abgeleitete Formel enthält die hier angegebene als Spezialfall für unendliche Mizellenzahl. Der Einfluß einer endlichen Zahl ist aber so gering, daß wir darin eine Rechtfertigung unseres vereinfachten Ansatzes sehen können.

wird man aber an eine Auswertung des äußeren Kurventeils nicht knüpfen dürfen, da dort die Fehlergrenze sehr hoch ist. Man muß bedenken, daß der äußere Teil der Streukurve an sich schon nur mit geringer Genauigkeit festgestellt werden kann (geringe Intensität, Abtrennung des Untergrundes), und daß die experimentellen Fehler dort durch die Multiplikation mit $z^2$ (Elimination des Lorentzfaktors) besonders stark überhöht werden. Die reine Partikelstreuung der Zwischenräume kann aber in zwei Fällen wesentlich hervortreten, einmal wenn die mittlere Mizelldicke sehr groß ist, so daß der charakteristische Teil der Streukurve zu unmeßbar kleinen Winkeln rückt, zum anderen, wenn die statistische Schwankung so bedeutend ist, daß bereits der erste Reflex vollkommen verschmiert erscheint. In diesem Fall werden wir besser Modell 2 betrachten:

b) 2. Grenzfall, das vollkommen gestörte Gitter*):

Mizellen einheitlicher Dicke a sind durch Zwischenräume getrennt, die nach der Exponentialstatistik schwanken. Es folgt nach leichter Rechnung (Anhang 7):

$$\varphi_l = \frac{b}{w} \cdot 2 \frac{1-\cos\mu}{(1-\cos\mu)^2+(s\,b+\sin\mu)^2}; \qquad \mu = s\,a. \tag{28}$$

Beim Übergang zu unendlich großen Zwischenräumen geht [28] über in die Einzelstreuung der Mizellen (verdünntes System):

$$\lim_{b\to\infty} \varphi_l = a \cdot \frac{2}{\mu^2}(1-\cos\mu) = a\left(\frac{\sin\mu/2}{\mu/2}\right)^2.$$

Abb. 7 zeigt die linearen Streukurven für verschiedene Quellungsgrade q (= l/w). Natürlich sind diese Kurven nicht allzu wörtlich aufzufassen. Sie sollen uns nur dazu dienen, um das Wesentliche beim Übergang von einem dichten zu einem verdünnten System zu erfassen. So kann man z. B. der Nullstelle bei $\mu = 2\pi$ keine tiefere Bedeutung beimessen, denn sie rührt davon her, daß wir die Mizellen als exakt gleich angenommen haben, was natürlich in Wirklichkeit nie der Fall sein wird. Aber selbst wenn es so wäre, würden die unvermeidliche endliche Ausdehnung des Primärflecks, ein Rest von Polychromasie und andere Unregelmäßigkeiten hinreichen, um die Nullstelle zu verwischen.

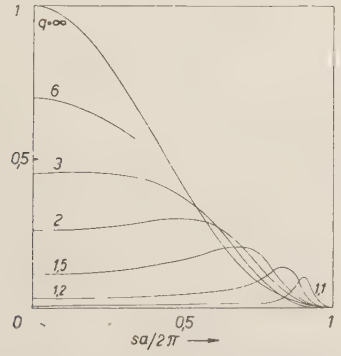


Abb. 7 Lineare Streukurven des vollkommen gestörten Gitters (2. Grenzfall) für verschiedene Quellungsgrade q; normiert auf gleiche Mizellenzahl

Betrachten wir nur die allgemeinen Züge von Abb. 7, dann können wir wohl zwanglos feststellen, daß ein kontinuierlicher Übergang vom dichten System mit einem Maximum etwa beim Bragg'schen Winkel zum verdünnten System stattfindet, wie es nach Modell 1 schon zu erwarten war. Der Übergang vollzieht sich dabei in der Weise, daß zunächst der äußere Kurvenast sich der Kurve des verdünnten Systems anschmiegt und der Angleich mit steigendem Quellungsgrad zu immer kleineren Winkeln fortschreitet. Man kann also bei nicht zu dichten mizellaren Systemen im wesentlichen die Kurve für das verdünnte System erwarten mit einem Umbiegen bei kleinen Winkeln. Die Zuordnung zu verschiedenen Quellungsgraden wird natürlich in der Praxis auf Schwierigkeiten stoßen, da man nicht sagen kann, ob die Quellung zwischen den Mizellen tatsächlich im Sinne des makroskopisch beobachteten Quellungsgrades erfolgt.

Noch wichtiger ist aber ein anderer prinzipieller Umstand. Alle Berechnungen eindimensionaler Systeme beruhen auf der stillschweigenden Voraussetzung, daß die Mizellen mit ihren Flächen parallel liegen. Beim dichtgepackten Mizellenpaket war diese Annahme durchaus gerechtfertigt, weil bei kleinen Zwischenräumen ja gar kein Spielraum für eine schräge Lage vorhanden ist. Anders ist es bei einem gequollenen System. Hier läßt sich im Gegenteil gar kein plausibler Grund angeben, warum benachbarte Mizellen exakt parallel gerichtet sein sollten. Wir haben nun schon bei der Begründung des Lorentzfaktors gesehen, daß bei blättchenförmigen Teilchen die Lage der Blättchenebene von entscheidender Bedeutung für den Beitrag zur Streuung ist. An Hand der Skizze 8 läßt sich der Einfluß der Lagenverwacklung leicht überblicken. Maßgebend ist ja die Projektion der Mi-

*) Dieses Modell wurde schon von Prins und Zernicke (35) mit demselben Ergebnis behandelt.

Abb. 8 Schematische Darstellung eines gequollenen Systems aus Fransenmizellen

zellen auf die Systemachse. Die Streumassenbelegung, projiziert auf die Paketachse, ist nun in einem System wie in Abb. 8 fast gleichmäßig, und damit hört das interferenzmäßige Zusammenwirken der Mizellen praktisch auf. Zur Streuung tragen hauptsächlich nur diejenigen Mizellen bei, die etwa in der Spiegelebene liegen; die dazwischenliegenden schräggestellten Mizellen wirken wie ein Zwischenraum, und wir haben so ein röntgenographisch verdünntes System vor uns.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß der 2. Grenzfall etwa das Optimum an Interferenz darstellt, das man bei regelloser Größenverteilung der Zwischenräume erwarten kann. In der Praxis wird man ein derartiges System meist schon ab mäßigen Quellungsgraden ($q \sim 2$) als verdünnt betrachten können.

Die Streukurven von Abb. 7 können aber noch anders interpretiert werden, indem wir nämlich die Bezeichnung „Mizelle" und „Zwischenraum" vertauschen. In diesem Fall interessiert nur das dichtgepackte System, da die Annahme großer gleichmäßiger Zwischenräume keinen vernünftigen Sinn hat. Wir erkennen sofort (Kurven mit großem q), daß in sehr guter Näherung die reine Partikelstreuung der Zwischenräume resultiert. Es wäre daher ein Trugschluß, bei einem dichtgepackten System mit sehr uneinheitlichen Mizellen aus der Kleinwinkelstreuung einen Aufschluß über diese gewinnen zu wollen.

### c) 3. Grenzfall; regellose Größenverteilung der Mizellen und Zwischenräume

Vor der eigentlichen Diskussion dieses Modells soll der Grenzfall unendlicher Verdünnung besprochen werden. Die Rechnung ist leicht streng durchzuführen.

$$\varphi_l = \frac{1}{a}\int_0^\infty \frac{dx}{a}\, e^{-x/a} \cdot \frac{2}{s^2}(1-\cos s\,x) = \frac{2\,a}{1+s^2a^2}. \qquad [29]$$

Das Resultat stellt eine Glockenkurve dar, die aber im Gegensatz zur Gaussschen Fehlerkurve nur langsam (wie $s^{-2}$) abklingt. Sie ist als lineare Streukurve leicht zu identifizieren, wenn man ihren Reziprokwert gegen das Quadrat des Streuwinkels aufträgt. Es muß dann eine ansteigende Gerade erhalten werden. Der Abszissenwert der Stelle, wo die Ordinate den doppelten Anfangswert erreicht hat (Halbwertspunkt), entspricht dann $sa = 1$, woraus sofort die mittlere Mizelldicke a folgt. Es sei noch kurz erwähnt, daß [29] natürlich auch der Invariantenforderung [20] genügt.

Wir gehen nun nach dieser Vorbereitung zum eigentlichen Modellsystem über. Die Rechnung ergibt unter Benutzung der Hermansschen Formel [22] (Anhang 8):

$$\varphi_l = \frac{2\,l}{1+s^2l^2}; \qquad l = a\,b/(a+b). \qquad [30]$$

Das Ergebnis stimmt formal mit [29] überein. Wir bekommen bei jeder Packungsdichte die Streuung eines verdünnten Systems derselben Art, nur mit wechselnder scheinbarer mittlerer Mizelldicke gleich der reduzierten Länge l. Bei extremer Packungsdichte entspricht die Streukurve der verdünnten Phase. Die Auswertung kann wie oben angegeben erfolgen.

Unverkennbar ist die Analogie zu dem in Abschnitt 3 besprochenen Mischsystem, und tatsächlich kann [30] auch auf diese Weise abgeleitet werden. Auf jeden Fall kann man sagen, daß bei sehr starker statistischer Schwankung sowohl der Mizellen, als auch der Zwischenräume wohl immer eine Partikelstreuung zu erwarten ist, die aber nicht einfach den Mizellen zugeschrieben werden kann. Bei dichter Packung wäre das überhaupt sinnlos. In der Praxis wird man allerdings mit einer Schräglage der Mizellen zu rechnen haben, wodurch auch bei leichtgequollenen Systemen die Mizellen röntgenographisch besser hervortreten als die Zwischenräume.

Wenn wir die eben besprochenen drei Grenzfälle vergleichend betrachten, dann können wir wohl sagen, daß alle praktisch interessierenden Möglichkeiten dadurch erfaßt werden. Ziel einer jeden Auswertung wird es natürlich sein, Aufschluß über die mittlere Dicke der Mizellen und womöglich über ihre Größenverteilung zu erhalten. Leider ist dies nun nicht in jedem Fall möglich. Die Unmöglichkeit geht eigentlich schon aus dem Reziprozitätsgesetz hervor, wonach Mizellen und Zwischenräume gleichberechtigt sind, während doch die Streu-

kurve nicht gut beide Phasen gleichzeitig in charakteristischer Weise zum Ausdruck bringen kann. Allerdings liegen in Wahrheit die Verhältnisse etwas günstiger, als es nach der eindimensionalen Betrachtung den Anschein hat. Die Mizellen als starre Einheiten werden, wie schon oben erwähnt, in gequollenen Systemen eine größere Unordnung zeigen, als das lineare Modell zum Ausdruck bringen kann, und daher eher in der Kleinwinkelstreuung in Erscheinung treten als die Zwischenräume, deren Blättchenform ja nur eine bloße Abstraktion ist. Dazu kommt noch, daß die intermizellare Interferenz sich hauptsächlich nur bei kleinen Winkeln auswirkt, wie die bisherigen Betrachtungen wohl hinlänglich gezeigt haben. Daher wird man die Streuung gequollener Systeme im allgemeinen nach den Mizellen auswerten können, wenn man den innersten Teil der Streukurve nicht berücksichtigt (vgl. das experimentelle Beispiel am Ende des Kapitels).

Nicht so einfach liegen die Verhältnisse bei sehr dichtgepackten Systemen. Liegen verhältnismäßig einheitliche Mizellen vor, dann kann deren mittlere Dicke roh aus dem diffusen Interferenzmaximum der linearen Streukurve entnommen werden, während gleichzeitig die integrale Breite der Interferenz (falls genügend scharf) eine Abschätzung der statistischen Schwankung der Mizelldicken gestattet. Die Auswertung weiter zu treiben, hätte vor allem beim äußeren Ast der Streukurve keinen Sinn, da dort im wesentlichen der reine Formfaktor der Zwischenräume in Erscheinung tritt. Ist aber die Uneinheitlichkeit der Mizellen so groß, daß nicht einmal das erste Maximum auftritt, dann besteht keine Möglichkeit mehr, die Kurve hinsichtlich der Mizellen auszuwerten, ausgenommen natürlich die qualitative Aussage, daß sie sehr uneinheitlich sein müssen.

Für alle besprochenen Fälle besteht ferner noch die Möglichkeit, die gewonnenen Ergebnisse durch Hinzuziehung der Absolutintensität zu stützen. Gerade diese Auswertungsmöglichkeit wurde bisher vielleicht zu wenig beachtet. Alle Streuformeln dieser Arbeit sind einheitlich normiert, so daß sie unmittelbar die Angabe der Absolutintensität gestatten. Der Vergleich mit der gemessenen Intensität kann zur Kontrolle dienen. Dagegen glaubt der Verfasser nicht, daß es bei der heute erzielbaren experimentellen Genauigkeit lohnt, die Auswertung des Streukurvenverlaufs wesentlich weiter zu treiben als oben angegeben. Man darf nicht vergessen, daß die Rückrechnung von der Streukurve auf das streuende System prinzipiell nicht eindeutig ist. Auch wenn es gelingt, eine experimentelle Streukurve mit einer berechneten zur Deckung zu bringen, ist das noch kein zwingender Beweis für den Ansatz. Abgesehen davon ist eine strenge Berechnung natürlich nur für stark idealisierte Modelle möglich.

Aus diesen Gründen schien es zweckmäßiger und auch sicherer, unter Verzicht auf Feinheiten nur die wesentlichen Merkmale der Röntgenstreuung von mizellaren Systemen zu untersuchen. Hier ist an erster Stelle der Lorentzfaktor zu nennen, der z. B. der Streukurve der Zellulose — um das wichtigste Beispiel zu nennen — den charakteristischen steilen Anstieg verleiht. In der linearen Streukurve wurden zwei Tendenzen sichtbar: einmal die Erzeugung von diffusen Reflexen auf Grund einer gitterähnlichen Ordnung, ein Effekt, der sich nach außen hin bald verliert, zum andern das deutliche Bestreben der Streukurve, bei größeren Winkeln in die Partikelstreuung der dünneren Phase überzugehen (unter Bevorzugung der Mizellen).

### 7. Statistisch inhomogene Systeme

Bis jetzt wurde statistisch Homogenität des mizellaren Systems vorausgesetzt, d. h. es sollte dieselbe Größenstatistik an allen Stellen des Systems herrschen. Es ist aber die Möglichkeit von vornherein nicht ganz von der Hand zu weisen, daß es Systeme gibt, in denen in begrenzten Teilbereichen verhältnismäßige Einheitlichkeit herrscht, was nicht ausschließt, daß die makroskopische Mittelung über diese Teilbereiche eine beliebige Uneinheitlichkeit ergeben kann. Die theoretische Behandlung solcher inhomogener Systeme — speziell in Hinblick auf die Streuung trockener Zellulose — wurde erstmalig von O. Kratky (6) begonnen.

Der Gedankengang ist kurz der folgende. Wenn Teilbereiche mit ziemlich einheitlichen Mizellen in dichter Packung vorliegen, dann kann man im Sinne des Reziprozitätsgesetzes die Zwischenräume, die als sehr dünn gedacht werden müssen (um dies hervorzuheben, als Spalte bezeichnet), als in erster Näherung gittermäßig geordnet betrachten, wobei die jeweilige Mizelldicke die Identitätsperiode darstellt. Die diffuse Streukurve entsteht nach dieser Vorstellung durch kontinuierliche Überlagerung relativ

scharfer Reflexe, so daß man jeder Stelle der Streukurve ein Mizellenpaket zuordnen kann. Dadurch, daß nach dem Braggschen Gesetz Gitterkonstante und Reflexwinkel umgekehrt proportional sind, tritt dabei eine Anhäufung von Reflexen bei kleinen Winkeln auf. Um die Häufigkeit A(x) der Mizelldicken aus der Intensitätsverteilung $i(\vartheta)$ zu bekommen, muß man daher eine Umrechnung vornehmen. Im Intervall x bis $x+dx$ existieren $A(x)\,dx$ Mizellen bzw. Spalte mit diesem Abstand; die im entsprechenden Winkelintervall $d\vartheta$ auftretende Streuintensität $i(\vartheta)\,d\vartheta$ muß der zugehörigen Mizellenzahl proportional sein:

$$i(\vartheta)\,d\vartheta \sim A(x)\,dx; \qquad \vartheta \sim \frac{1}{x}; \qquad dx \sim \frac{d\vartheta}{\vartheta^2},$$

woraus durch Einsetzen folgt:

$$A(x)\,\frac{d\vartheta}{\vartheta^2} \sim i(\vartheta)\,d\vartheta \quad \text{bzw.} \quad A(x) \sim i(\vartheta)\,\vartheta^2. \quad [31]$$

In Worten ausgedrückt bedeutet dieses Ergebnis: Man bekommt die Häufigkeitsverteilung der Mizellen, wenn man die Streukurve mit dem Quadrat des Streuwinkels oder einer proportionalen Größe durchmultipliziert und jedem Winkel nach Bragg eine Dicke zuordnet.

Diese Feststellung muß noch in zweierlei Hinsicht modifiziert werden. Einmal enthält die ursprüngliche Fassung die implizite Annahme, daß die Reflexe mit demselben Gewicht in die Überlagerung eingehen. Wir haben aber vorhin gesehen (Abschnitt 6a), daß die Reflexe cet. par. wohl für alle Ordnungen unabhängig von der Gitterkonstante und auch in erster Näherung von einer Gitterstörung zweiter Art dieselbe mittlere Höhe besitzen, daß aber gerade deswegen die integrale Breite und damit die Fläche unter dem Reflex dem Braggschen Winkel direkt und der Identitätsperiode umgekehrt proportional sind. Bei der Überlagerung ist aber, wie leicht einzusehen, jeder Reflex mit seiner Fläche und nicht mit seiner Höhe zu bewerten. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes müssen wir die Multiplikation mit $\vartheta^2$ durch eine solche mit $\vartheta$ ersetzen, da in der obigen Ableitung statt der Häufigkeit A die bewertete Funktion A/x zu setzen ist. Die bis jetzt benützte Funktion A bedeutet die Zahlenhäufigkeit der Mizellen. Wenn wir eine Gewichtshäufigkeit $A_g(x)$ zugrundelegen derart, daß $A_g(x)\,dx$ ein Maß für das Gewicht der Mizellen mit einer Dicke zwischen x und $x+dx$ darstellt, dann muß offenbar gelten: $A_g = xA$. Daraus folgt sofort, daß die lineare Streukurve selbst die Gewichtsverteilung der Mizellen wiedergibt, wenn man jedem Streuwinkel nach Bragg eine Mizelldicke zuordnet.

Eine zweite Modifikation ergibt sich aus dem Umstand, daß nicht nur die erste Ordnung der Reflexion, sondern auch die höheren Ordnungen berücksichtigt werden müssen. Diese sind ja, wenn wir vom Strukturfaktor der sehr dünn angenommenen Spalte absehen, was praktisch durchaus gerechtfertigt ist, vollkommen der ersten Ordnung gleichwertig, auch dann noch, wenn sie so verschwommen sind, daß man nicht mehr von einem Reflex reden kann. Es wurde anläßlich der Diskussion des 1. Grenzfalles gezeigt, daß der Gitterfaktor auch bei nur kleiner Gitterstörung sehr bald einen konstanten Wert erreicht. Wenn sehr verschiedene Mizellenpakete vorliegen, d. h. die makroskopische Inhomogenität groß ist, dann muß jeder Reflex praktisch im diffusen Anteil der größeren Pakete untergehen, und wir werden im wesentlichen einen konstanten Gitterfaktor, d. h. als Streukurve den Formfaktor der Spalte zu erwarten haben. Die Häufigkeitsverteilung der Mizellen kann sich in diesem Fall nur im inneren Teil der Streukurve auswirken, wo wenig höhere Ordnungen hinreichen. Wir wollen nun diese qualitativen Feststellungen an Hand von konkreten Beispielen etwas präzisieren.

Die einfachste Annahme ist wohl die, daß die Mizellenpakete exakte Gitter aus Mizellen der Dicke x und Spalten der Dicke b (für alle Pakete gleich) bilden. Die Streukurve eines Paketes besteht dann aus diskreten Reflexen und kann in der bekannten Form geschrieben werden:

$$q_x = f_b^2 \left( 2\,\mathfrak{Re} \frac{1}{1 - e^{i(b+x)}} - 1 \right); \qquad f_b = \frac{\sin s\,b/2}{s/2}.$$

Formfaktor des Spalts

[32]

Die Normierung kann bei einem Teilsystem nicht in der bisher durchgeführten Weise erfolgen, sondern der obenstehende Ausdruck ist auf einen Spalt bezogen. Die Streuung des ganzen inhomogenen Systems erhalten wir durch Integration über die Teilkurven nach Maßgabe der Mizellenhäufigkeitsfunktion A(x). Da es uns nur darauf ankommt, ein Beispiel zu geben, soll der einfache Ansatz gemacht werden, daß alle Mizelldicken zwischen $a_1$ und $a_2$ gleich häufig sind. Diese Verteilungskurve hat gleichzeitig den Vorteil, in der graphischen Darstellung leicht erkennbar zu sein, denn sie soll ja in der mit s multiplizierten Streu-

kurve sichtbar werden. Die Rechnung ist im Anhang 9 durchgeführt und ergibt mit der richtigen Normierung:

$$\varphi_l = \frac{b}{w}\left(\frac{\sin s\,b/2}{s\,b/2}\right)^2 \cdot 2\pi \frac{n_2 - n_1}{s\,(a_2 - a_1)}. \qquad [33]$$

Hierin sind $n_1$ und $n_2$ jene ganzen Zahlen, die durch Abrundung der Ausdrücke $s(a_1 + b)/2\pi$ bzw. $s(a_2 + b)/2\pi$ entstehen. Anschaulich bedeutet dies folgendes: wenn wir den ganzen Streubereich nach den Reflexen des Paketes mit den kleinsten Mizellen $a_1$ unterteilen, dann numeriert $n_1$ diese Abschnitte beginnend mit 0, d. h. für jede Stelle z. B. zwischen dem Reflex dritter und dem vierter Ordnung gilt $n_1 = 3$. Analog ist $n_2$ für die obere Grenze der Mizelldicke definiert. Aus dieser Formulierung geht hervor, daß die Streukurve unstetig aus Stücken der Kurve $\sim f_b^2/s$ besteht derart, daß bei jeder Ordnung des größten Gitters ein Sprung hinauf und bei jeder Ordnung des kleinsten Gitters ein Sprung nach unten erfolgt. Die Streukurve schmiegt sich dabei mit wachsender Zahl der Sprünge immer mehr dem Formfaktor des Spalts an. Multiplizieren wir die Streukurve ohne Formfaktor, d. h. den reinen Gitterfaktor, mit s, um die Häufigkeitsfunktion der Mizellen zu erhalten, dann bekommen wir die richtige Kurve (eine Konstante) nur im innersten Bereich, solange nur die Überlagerung der ersten Ordnungen vorhanden ist. Dann wird die Konstruktion sinnlos.

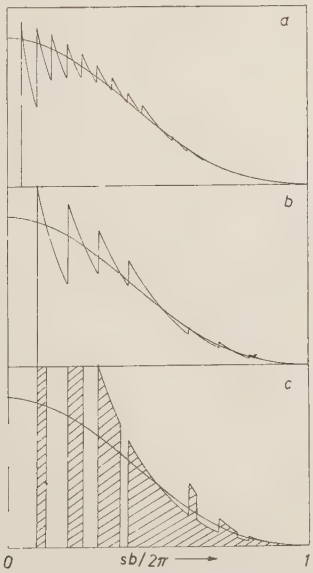


Abb. 9 Lineare Streukurven inhomogener Systeme mit exaktem Gitter; zum Vergleich die Streukurve der Spalte. a) $b = 1$; $a_1 = 1$, $a_2 = 19$; b) $b = 1$; $a_1 = 1$, $a_2 = 9$; c) $b = 1$; $a_1 = 7$, $a_2 = 9$

In Abb. 9 sind drei derartige Streukurven dargestellt. Es ist daran deutlich zu erkennen, wie sich die unstetige sägezahnähnliche Kurve immer mehr dem Formfaktor des Spaltes anschmiegt. Besonders auffällig ist dies im dritten Beispiel zu sehen, wo zuerst getrennte Reflexbänder auftreten und dann die Verschmierung fast schlagartig einsetzt. Die unstetige Form der Streukurve ist übrigens leicht auch ohne Rechnung zu verstehen. Wenn wir die Streuwinkel der Reflexe des kleinsten und des größten Mizellenpaketes markieren, dann sind dadurch auch die Streubereiche gegeben, innerhalb derer die Reflexe der anderen Pakete zu liegen kommen. Zwischen der n-ten Ordnung von $a_2$ und der n-ten Ordnung von $a_1$ z. B. erstreckt sich ein Reflexband, dessen Intensitätsverteilung durch den Formfaktor des Spaltes mal den Faktor $1/\vartheta$ wegen der oben besprochenen Abszissenstauchung bestimmt ist. Die gesamte lineare Streukurve besteht aus der Superposition dieser Bänder, so daß beim Beginn eines neuen Bandes eine sprunghafte Erhöhung und beim Ende eines solchen eine sprunghafte Erniedrigung der Intensität eintreten muß. Natürlich führen in einem experimentellen Streudiagramm verschiedene Umstände immer zu einer Verschmierung der Streukurve, so daß scharfe Sprünge nicht gefunden werden können, selbst wenn ein exakt nach unserer Annahme gebautes System vorliegen sollte.

Es ist an dieser Stelle vielleicht interessant, die Sägezahnkurve der Abb. 9 mit den ganz ähnlichen zu vergleichen, die bei der Behandlung periodischer eindimensionaler Gebilde in regelloser Orientierung erhalten wurden (Kugelreihe von O. Kratky (3), periodisches Stäbchen des Verfassers (5). Tatsächlich besteht ein enger innerer Zusammenhang. Dreht man nämlich ein eindimensionales Gitter der Periode d um den Winkel $\alpha$ gegen die normale Lage (parallel zur Strahlensymmetrale), dann wird die Periode wie $\cos\alpha$ verkürzt. Sind alle Lagen gleich wahrscheinlich, dann läuft das auf genau dasselbe Resultat hinaus, wie wenn man die Gitterlinie in der Normallage festhalten und dafür alle Gitterkonstanten zwischen 0 und d mit derselben Häufigkeit realisieren würde. Das Ergebnis entspricht daher formal dem oben angegebenen, nur daß wegen $(a_1 + b) = 0$ keine Sprünge nach unten erfolgen. In unserem Beispiel kann dieser Spezialfall nicht eintreten. Damit hängt auch ein weiterer Unterschied der beiden Modelle zusammen. Bei der Kugelreihe erfolgt der erste Sprung schon beim Winkel 0 — sozusagen bei der nullten Ordnung —, weil ein beliebig langes Stäbchen bei Stellung senkrecht zur Normallage doch in der Projektion auf die Länge 0 zusammenschrumpft, was natürlich bei einer reellen Verkürzung der Gitterkonstante nicht möglich ist. Wenn auch die Mizellenpakete nur in der Normallage streuen

können, so verdient doch festgehalten zu werden, daß bei kleinen Blättchen die Richtungsschwankung der Gitterlinien in derselben Richtung wirkt wie eine virtuelle Inhomogenität der Abstandstatistik. Es ist nicht undenkbar, daß dieser Umstand bei mehr stäbchenförmigen Mizellen eine Rolle spielen könnte. Da jedoch eine allgemeine Behandlung dieser Frage ohne sehr willkürliche Annahmen nicht möglich scheint und andrerseits keine Anzeichen für eine praktische Wichtigkeit vorhanden sind, möge hier der Hinweis genügen.

Die Annahme einer exakten gittermäßigen Ordnung in den einzelnen Mizellenpaketen ist vielleicht zu idealisiert, um eine allgemeine Diskussion inhomogener Systeme daran zu knüpfen. Wir wollen daher die Ordnung etwas lockern, indem wir annehmen, daß die Spaltdicken nach der Exponentialstatistik mit dem Mittelwert b schwanken, so daß jedes Mizellenpaket für sich dem 2. Grenzfall entspricht. Die Rechnung ist in Anhang 10 durchgeführt und ergibt als lineare Streukurve des Gesamtsystems:

$$\varphi_l = \frac{1}{w}\frac{2b}{1+s^2b^2}\left[1-\frac{b}{a_2-a_1}\ln\frac{|Z_2|}{|Z_1|}+\frac{1}{s(a_2-a_1)}(\arg Z_2-\arg Z_1)\right] \quad [34]$$

$$Z_1 = 1 + i\,s\,b - e^{-is a_1} = (1-\cos s\,a_1) + i\,(s\,b+\sin s\,a_1)\,;$$

$Z_2$ analog.

Der erste Faktor entspricht [29] und ist identisch mit der Partikelstreuung der Spalte. Man erkennt aus Formel [34], daß der Klammerausdruck bei großen Winkeln sich auf 1 reduziert, womit wieder der Interferenzeffekt ausgelöscht erscheint. Abb. 10 zeigt

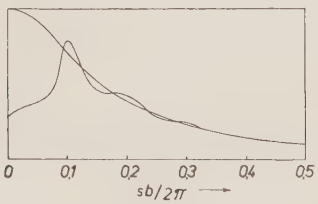


Abb. 10 Lineare Streukurve eines inhomogenen Systems mit vollkommen gestörtem Gitter; zum Vergleich die Streukurve der Spalte; $b=1$; $a_1=1$, $a_2=9$

an einem speziellen Beispiel, wie gut diese Annäherung an das verdünnte System erfolgt. Die Multiplikation mit s ergibt auch hier nur ganz innen die zu erwartende Häufigkeitsverteilung; speziell die obere Grenze $a_2$ der Mizelldicken wird angedeutet. Man kann sich vorstellen, daß es bei einer weniger markant gewählten Häufigkeitsfunktion praktisch unmöglich ist, diese aus der mit s multiplizierten Streukurve herauszulesen. Alles in allem kann man wohl nur in besonderen günstigen Fällen hoffen, die Streuung eines inhomogenen Mizellensystems befriedigend auszuwerten. Sicher findet man zumindest im äußeren Verlauf die Streuung der Spalte, die aber nicht weiter interessieren.

## 8. Experimentelle Befunde an regenerierter Zellulose

Das bei weitem wichtigste und röntgenographisch am besten untersuchte Beispiel für ein mizellares System ist ohne Zweifel die Zellulose. In Hinblick auf diese Substanz wurde auch, wie schon erwähnt, von O. Kratky (6) erstmalig auf die Wichtigkeit der Berücksichtigung interpartikulärer Interferenzen bei der Auswertung der Kleinwinkelstreuung hingewiesen, während Hosemann (7) die Zellulose als verdünntes System auffaßte. Nun ist allerdings gerade die Zellulose, ob nativ oder regeneriert, eigentlich kein günstiges Objekt für die Diskussion prinzipieller Fragen der Kleinwinkelstreuung, ist doch ihre Textur sicher sehr kompliziert und keineswegs in allen Einzelheiten geklärt. Als gesichert kann man jedenfalls das Vorhandensein von blättchenförmigen Mizellen (24) (25) ansehen, die durch amorphe Zwischenbereiche („Fransen", vgl. Abb. 8) verbunden sind. Daneben sind aber sicher noch amorphe Bereiche und Hohlräume vorhanden, über deren Größe, Form und Anordnung man wenig Bestimmtes aussagen kann.

Von Heyn (40) wurde an Röntgendiagrammen von leicht gequollenen Zellulosefäden verschiedener Sorten eine Verschiebung der Kleinwinkelstreuung beobachtet, die dieser Autor mit der Änderung der intermizellaren Abstände in Zusammenhang brachte. Ebenso zeigt die Anisotropie der Kleinwinkelstreuung von Fäden mit höherer Orientierung (25), daß die Streuung tatsächlich den Mizellen zuzuschreiben ist. Immerhin muß man sich auch bewußt bleiben, daß die Streukurve auch durch die Streuung von Hohlräumen, Fransenbereichen u. dgl. verfälscht sein kann. Unter Mizellen wollen wir in diesem Zusammenhang nicht nur kristalline Anteile, sondern auch isolierte amorphe Bereiche (Stränge von Zelluloseketten) verstehen, für die eine ähnlich blättchenförmige Gestalt wie für die Kristallite wahrscheinlich ist, da die zwischenmolekularen Kräfte hier wie dort im wesentlichen dieselben sind.

Es soll in diesem Zusammenhang noch erwähnt werden, daß neuerdings Strukturvorschläge (41) gemacht worden sind, die die Unterscheidung zwischen kristallinen

und amorphen Bereichen überhaupt gegenstandslos machen oder zumindest in einem neuen Licht erscheinen lassen würden. Trotzdem könnte aber die Bezeichnung „Mizellen" für isolierte Bereiche in röntgenographischer Hinsicht ihren Sinn behalten.

Für den Vergleich mit der Theorie liegen neue sorgfältige Kleinwinkelstreuungs-Messungen an aus Viskose gesponnenen Modellfäden vor, die von H. Janeschitz-Kriegl in diesem Institut durchgeführt wurden. Bezüglich Einzelheiten sei auf die Originalarbeit (12) (42) verwiesen. Verwendet wurden luftgequollene (q = 5,7, 2,91, 2,16, 1,56) und trockene Fäden (q = 1,1, 1). Die Aufnahmen erfolgten mit streng monochromatischer Cu-$K_\alpha$-Strahlung unter Verwendung einer Schlitzblende. Sie mußten daher „entschmiert" werden, was teils rechnerisch, teils graphisch (22) geschah. Die so erhaltenen Streukurven wurden durch Multiplikation mit $\vartheta^2$ vom Lorentzfaktor befreit und dadurch in die linearen Streukurven (nach der Bezeichnungsweise dieser Arbeit) übergeführt. Diese sind in Abb. 11

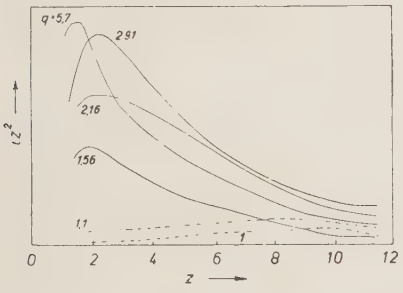


Abb. 11 Experimentelle Intensitätskurven von luftgequollenen Zellulosefäden verschiedener Quellungsgrade q nach Eliminierung des Lorentzfaktors; die Kurven der dichten Fäden (q = 1,1, 1) zehnfach überhöht
(H. Janeschitz-Kriegl)

im richtigen Intensitätsverhältnis zusammengestellt. Der Unterschied zwischen den luftgequollenen und den lufttrockenen Fäden springt in die Augen. Bei ersteren haben wir offenbar im Sinne unserer früheren Ausführungen ein verdünntes System vor uns mit einer Andeutung von intermizellarer Interferenz im innersten Teil (bei etwa 120 bis 130 Å). Eine quantitative Auswertung dieses Interferenzansatzes stößt auf große Schwierigkeiten, da sich kaum plausible Annahmen über die intermizellare Quellung machen lassen. Dafür ließ sich aber der nach außen abfallende Ast zwanglos im Sinne von Modell 2 als Partikelstreuung interpretieren. Die optimale Anpassung wurde mit einer mittleren Mizelldicke von

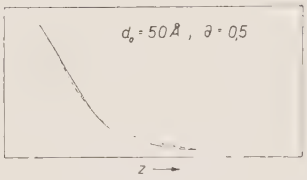


Abb. 12 Vergleich der experimentellen Kurve (q = 5,7 in Abb. 11), gestrichelt, mit der für eine mittlere Mizelldicke von 50 Å und eine statistische Schwankung von 50% berechneten Kurve (voll)
(H. Janeschitz-Kriegl; G. Porod)

50 Å und einer relativen Schwankung von 50% erreicht (Abb. 12), was in gutem Einklang mit den bisherigen Befunden aus Linienbreitenmessungen (43) steht. Die theoretische Vergleichskurve wurde einer früheren Arbeit (33) des Verfassers entnommen. Der Vergleich der Absolutintensität ergab ebenfalls sehr gute Übereinstimmung.

Die Streukurve der lufttrockenen Fäden bietet dagegen ein ganz anderes Bild (Abb. 13). Alles spricht dafür, daß hier ein ge-

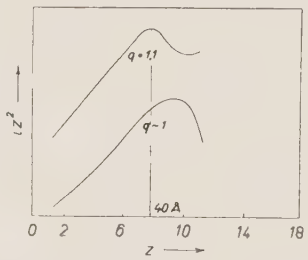


Abb. 13 Vergrößerte Darstellung der beiden gestrichelten Kurven in Abb. 11 (q = 1,1). Maximum bei 40 Å
(H. Janeschitz-Kriegl)

störtes Gitter im Sinne des ersten Grenzfalls (Abb. 6) vorliegt. Die Auswertung ergab für den Faden mit q = 1,1 etwa 40% Schwankung bei einer mittleren Dicke von 40 Å. Leider war dieser Faden nach den Herstellungsbedingungen nicht unmittelbar mit den gequollenen vergleichbar, doch ist wenigstens in erster Näherung Übereinstimmung vorhanden. Jedenfalls kann man sagen, daß das Verhalten der Modellfäden im wesentlichen der Erwartung nach der Theorie entspricht.

## Zusammenfassung

Es wird die Röntgenkleinwinkelstreuung unter besonderer Berücksichtigung der interpartikulären Interferenzwirkungen bei dichtgepackten kolloiden Systemen behandelt.

I. Zur Beschreibung der statistischen Verteilung wird eine Charakteristik eingeführt und einige allgemeine Eigenschaften derselben abgeleitet. So ergibt sich ein strenger Beweis des Reziprozitätsgesetzes und ein enger Zusammenhang mit

der inneren Oberfläche sowie den statistischen Schwankungen der Streumassenverteilung. Eine allgemeine Formel für die Streukurve wird aufgestellt und zur Diskussion benützt. Es ergeben sich u. a. folgende allgemeine Eigenschaften der Streukurve:

a) Eine Invariante, die von der kolloiden Struktur unabhängig ist und daher zur Umrechnung auf Absolutintensität dienen kann.
b) Formeln zur hypothesenfreien Bestimmung der charakteristischen Konstanten, die den Bereich der kolloiden Inhomogenität beschreiben.
c) Eine Diskussion des asymptotischen Verhaltens der Streukurve bei großen Winkeln zeigt, daß sie grundsätzlich mit der vierten Potenz des Abbeugungswinkels abklingt, wenn eine innere Grenzfläche vorhanden ist.

II. Die Kleinwinkelstreuung mizellarer Systeme, bestehend aus großen blättchenförmigen Mizellen, wird untersucht. Es zeigt sich, daß die Streukurve in einen Lorentzfaktor und die Streukurve eines eindimensionalen Systems bei senkrechter Durchstrahlung gespalten werden kann. Die Diskussion der Statistik führt zum Ansatz einer Exponentialstatistik für ungeordnete Systeme.

Das Verhalten der Streukurve wird an drei Grenzfällen untersucht:

a) das leicht gestörte Gitter,
b) das vollkommen gestörte Gitter,
c) Das System mit vollkommener Unordnung.

Es ergibt sich, daß nur bei dichtgepackten Systemen mit nicht zu uneinheitlichen Mizellen ein deutlicher Interferenzeffekt zu erwarten ist. Sonst ergibt sich im wesentlichen eine Partikelstreuung, die bei extremer Packung der verdünnteren Phase zuzuschreiben ist, im allgemeinen aber keine eindeutige Auswertung hinsichtlich der Mizellen gestattet. Diese Ergebnisse werden durch Kleinwinkelmessungen an renaturierter Zellulose belegt.

Eine Diskussion statistisch inhomogener Systeme zeigt, daß eine eindeutige Auswertung im allgemeinen nicht möglich ist. Bei starker Inhomogenität erscheint im wesentlichen die Streuung der Zwischenräume.

## Mathematischer Anhang

1. Beispiele zur Invariante:

$$\int_0^\infty s^2 \varphi(s)\, ds = 2\pi^2. \qquad \text{(zu I 6a)}$$

a) Kugel:

$$\varphi = \frac{1\pi}{3}\, r^3 \cdot \left(3\,\frac{\sin\mu - \mu\cos\mu}{\mu^3}\right)^2; \quad \mu \equiv s\,r;$$

$$4\pi \int_0^\infty \frac{3\,\mu^2\, d\mu}{\mu^6}\,(\sin\mu - \mu\cos\mu)^2 =$$

$$= -\frac{4\pi}{\mu^3}(\sin\mu - \mu\cos\mu)^2 \Big|_0^\infty + 1\pi \int_0^\infty \frac{d\mu}{\mu^3} \cdot 2\,(\sin\mu - \mu\cos\mu)\,\mu\sin\mu$$

$$= 1\pi \int_0^\infty \frac{d\mu}{\mu^2}\,(1 - \cos 2\mu - \mu\sin 2\mu)$$

$$= -\frac{4\pi}{\mu}(1 - \cos 2\mu - \mu\sin 2\mu)\Big|_0^\infty + 4\pi \int_0^\infty \frac{d\mu}{\mu}\,(\sin 2\mu - 2\mu\cos 2\mu)$$

$$= 4\pi\left(\sin 2\mu \Big|_0^\infty + \int_0^\infty d\mu\, \frac{\sin 2\mu}{\mu} - \sin 2\mu \Big|_0^\infty\right)$$

$$- 1\pi \cdot \frac{\pi}{2} = \underline{2\pi^2}.$$

b) Lamelle:

$$\varphi = d \cdot \frac{2\pi}{s^2}\left(\frac{\sin\mu}{\mu}\right)^2; \qquad \mu \equiv s\,d/2;$$

$$4\pi \int_0^\infty d\mu \left(\frac{\sin\mu}{\mu}\right)^2 = 4\pi \cdot \frac{\pi}{2} = \underline{2\pi^2}.$$

c) Guiniersche Näherung:

$$\varphi = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{3/2} R^3\, e^{-R^2 s^2/3}; \qquad \mu \equiv s\,R/\sqrt{3};$$

$$(4\pi)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\mu^2} \cdot \mu^2\, d\mu = (4\pi)^{3/2} \cdot \sqrt{\pi}/4 = \underline{2\pi^2}.$$

d) Exponentialmodell:

$$H(x) = e^{-x/a}; \quad \varphi = 8\pi a^3 \cdot 1 - \mu^2, ^2; \quad \mu \equiv s\,a;$$

$$8\pi \int_0^\infty \mu^2\, d\mu/(1+\mu^2)^2 = \qquad \boxed{\mu = \operatorname{tg}\alpha}$$

$$= 8\pi \int_0^{\pi/2} \frac{d\alpha}{\cos^2\alpha} \cdot \frac{\operatorname{tg}^2\alpha}{(1+\operatorname{tg}^2\alpha)^2} = 8\pi \int_0^{\pi/2} \sin^2\alpha \cdot d\alpha$$

$$= 8\pi \cdot \pi \cdot 1 - \underline{2\pi^2}.$$

2. Die Invariante der spaltverschmierten Streukurve:

(zu I 6a)

$$\boxed{\begin{array}{l} s \equiv r\cos\alpha, \quad s^2 + t^2 = r^2 \\ t \equiv r\sin\alpha, \quad ds\,du = r\,dr\,d\alpha \end{array}}$$

$$\int_0^\infty \hat{\varphi} \cdot s\, ds = \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty ds\, dt \cdot s\,\varphi\left(\sqrt{s^2+t^2}\right)$$

$$= \int_0^\infty \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} r\, dr\, d\alpha \cdot r\cos\alpha \cdot \varphi(r)$$

$$= 2\int_0^\infty r^2\,\varphi(r)\, dr = \underline{4\pi^2};$$

$$\int_0^\infty i\, z\, dz = J\hat{S}\left(\frac{\lambda R}{2\pi}\right)^2 \cdot \int_0^\infty \hat{\varphi}\, s\, ds = \underline{J\hat{S}(\lambda R)^2}.$$

3. Der asymptotische Verlauf der Streukurve:

(zu I 6c)

$$H(x) = 1 + a_1 x + a_2 x^2 + \ldots; \; 0 \ll x \ll A; \quad H(x) = 0, \; x \gg A.$$

$$\boxed{s\,x = y, \; s\,A = u}$$

$$\varphi = \frac{4\pi}{s}\int_0^A x\,(1 + a_1 x + a_2 x^2 + \ldots)\sin s\,x\, dx$$

$$= \frac{4\pi}{s^3}\int_0^u \left(y + \frac{a_1}{s}\,y^2 + \frac{a_2}{s^2}\,y^3 + \ldots\right)\sin y\, dy.$$

$$\int_0^u y^n \sin y\, dy =$$

$$= -u^n \cos u + n u^{n-1} \sin u - \int_0^u n(n-1)\, y^{n-2} \sin y\, dy.$$

Daher ergeben nur die Integrale mit geraden Potenzen unmodulierte Glieder, und es folgt für die geglättete Streukurve $\bar{\varphi}$:

$$\bar{\varphi} = \frac{4\pi}{s^4}\left(-2!\,a_1 + 4!\,\frac{a_3}{s^2} - 6!\,\frac{a_5}{s^4} \ldots\right);\quad a_1 = -\frac{1}{w\mathfrak{w}} \cdot \frac{O}{4V}$$

$$\varphi = \frac{2\pi}{w\mathfrak{w}} \cdot \frac{O}{V} \cdot \frac{1}{s^4} + \ldots;$$

$$\hat{\varphi} = 2\int_0^\infty \varphi\left(\sqrt{s^2+t^2}\right) dt; \qquad \varphi = \frac{1}{s^4};$$

$$2\int_0^\infty \frac{dt}{(s^2+t^2)^2} = \frac{2}{s^3}\int_0^{\pi/2} \frac{d\alpha}{\cos^2\alpha} \frac{1}{(1+\mathrm{tg}^2\alpha)^2}$$

$$= \frac{2}{s^3}\int_0^{\pi/2} \cos^2\alpha \cdot d\alpha = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{1}{s^3};$$

$$\boxed{t = s\,\mathrm{tg}\,\alpha}$$

$$\hat{\varphi} \to \frac{\pi^2}{w\mathfrak{w}} \cdot \frac{O}{V} \cdot \frac{1}{s^3} + \ldots; \qquad \text{für } s \to \infty.$$

4. Die Streufunktion der Lamelle: (zu II 2)

$$H(x) = 1 - x/2d, \quad x \ll d; \quad H(x) = d/2x, \quad x \gg d.$$

$$\varphi = \frac{1}{s}\int_0^\infty 4\pi x\, H(x) \sin s x\, dx$$

$$= \frac{4\pi}{s}\left(\int_0^d x - \frac{x^2}{2d} \sin s x\, dx + \int_d^\infty \frac{d}{2} \sin s x\, dx\right)$$

$$- \frac{4\pi}{s}\left(-\frac{1}{2d}\int_0^d (d-x)^2 \sin s x\, dx + \frac{d}{2}\int_0^\infty \sin s x\, dx + \frac{d^2}{2s}\right)$$

$$= \frac{4\pi}{sd}\left(\frac{1}{2s}(d-x)^2 \cos sx \Big/_0^d + \frac{1}{s}\int_0^d (d-x)\cos sx\, dx\right)$$

$$\frac{4\pi}{s^2 d}\left(\frac{1}{s}(d-x)\sin sx \Big/_0^d + \frac{1}{s}\int_0^d \sin sx\, dx\right)$$

$$= \frac{4\pi}{s^4 d}(1-\cos sd) = \underline{\frac{2\pi}{s^2} \cdot d\left(\frac{\sin s\,d/2}{s\,d/2}\right)^2}.$$

5. Die Streufunktion des Schichtsystems: (zu II 3)

$$\varphi_l = \frac{1}{d}\overline{f_n F_n}; \quad f_n = d\frac{\sin n\mu}{\mu}; \quad F_n = f_n - w f_{n+2};$$

$$\mu = sd/2.$$

$$\varphi_l =$$

$$- d\sum_1^\infty \mathfrak{w}\, w^{n-1} \frac{\sin n\mu}{\mu}\left\{\frac{\sin n\mu}{\mu} - w\frac{\sin(n+2)\mu}{\mu}\right\}$$

$$= \frac{d}{\mu^2}\frac{\mathfrak{w}}{w}\sum_1^\infty \{w^n \sin^2 n\mu - w^{n+1} \sin n\mu \sin(n+2)\mu\}$$

$$= \frac{d}{2\mu^2}\frac{\mathfrak{w}}{w}\sum_1^\infty \{w^n(1-\cos 2n\mu) - w^{n+1}[\cos 2\mu - \cos 2(n+1)\mu]\}$$

$$= \frac{d}{2\mu^2}\frac{\mathfrak{w}}{w}\left\{\sum_1^\infty w^n(1-w\cos 2\mu) - \sum_1^\infty w^n \cos 2n\mu + \sum_2^\infty w^n \cos 2n\mu\right\}$$

$$= \frac{d}{2\mu^2}\frac{\mathfrak{w}}{w}\left\{\frac{w}{\mathfrak{w}}(1 - w\cos 2\mu) - w\cos 2\mu\right\}$$

$$= \frac{d}{2\mu^2}(1-\cos 2\mu) = \underline{d \cdot \left(\frac{\sin\mu}{\mu}\right)^2}.$$

6. Die Invariante des 1. Grenzfalls: (zu II 6a)

$$\int_0^\infty \varphi_l\, ds = \sum_{n=1}^\infty \frac{b}{w}\left(\frac{\sin sb/2}{sb/2}\right)^2_{s=n} \cdot \frac{2\pi}{d} \cdot \frac{2\pi}{d}$$

$$= \frac{\pi b}{d w}\left\{\sum_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{\sin n\pi\, b/d}{n\pi\, b/d}\right)^2 - 1\right\} = \frac{\pi}{w}\left(1 - \frac{b}{d}\right) = \underline{\pi}.$$

7. Die Streukurve des 2. Grenzfalls: (zu II 6b)

$$\mathfrak{F} = e^{isa}; \quad \mathfrak{G} = \int_0^\infty \frac{dx}{b}\, e^{-x/b} \cdot e^{isx} = 1/(1 - is\,b).$$

$$\varphi_l =$$

$$= \frac{a+b}{ab} \cdot \frac{2}{s^2}\,\mathfrak{Re}\,\frac{(1-e^{isa})\,[1-1/(1-isb)]}{1-e^{isa}/(1-isb)}$$

$$= \frac{a+b}{ab} \cdot \frac{2}{s^2}\,\mathfrak{Re}\,\frac{[(1-\cos sa) - i\sin sa]\,(-isb)}{(1-\cos sa) - i(sb+\sin sa)}$$

$$- \frac{a+b}{a} \cdot \frac{2}{s}\,\mathfrak{Re}\,\frac{(1-\cos sa)(sb+\sin sa) - (1-\cos sa)\sin sa + i[\ldots]}{(1-\cos sa)^2 + (sb+\sin sa)^2}$$

$$= \underline{2\frac{b}{w}\,\frac{1-\cos sa}{(1-\cos sa)^2 + (sb+\sin sa)^2}}.$$

8. Die Streukurve des 3. Grenzfalls: (zu II 6c)

$$\mathfrak{F} = 1/(1-isa); \quad \mathfrak{G} = 1/(1-isb).$$

$$\varphi_l = \frac{a+b}{ab} \cdot \frac{2}{s^2}\,\mathfrak{Re}\,\frac{[1-1/(1-isa)]\,[1-1/(1-isb)]}{1-1/(1-isa)\,(1-isb)}$$

$$= \frac{a+b}{ab} \cdot \frac{2}{s^2}\,\mathfrak{Re}\,\frac{(-isa)(-isb)}{-isa-isb-s^2ab} = \frac{2}{s}\,\mathfrak{Re}\,\frac{1}{sl+i}$$

$$= \frac{2}{s}\,\mathfrak{Re}\,\frac{sl-i}{1+s^2l^2} = \underline{\frac{2l}{1+s^2l^2}}.$$

9. Die Streukurve des inhomogenen Systems mit exaktem Gitter: (zu II 7)

$$\varphi_l = \frac{1}{bw}\,f_b^2 \cdot \frac{1}{a_2-a_1}\int_{a_1}^{a_2} dx\left(1 + 2\,\mathfrak{Re}\,\frac{e^{is(x+b)}}{1-e^{is(x+b)}}\right)$$

$$= \frac{b}{w} \cdot \left(\frac{\sin sb/2}{sb/2}\right)^2\left[1 + \frac{2}{a_2-a_1}\,\mathfrak{Re}\,\frac{i}{s}\ln(1-e^{is(b+x)})\Big/_{a_1}^{a_2}\right]$$

$$\mathfrak{Re}\,\frac{i}{s}\ln(1-e^{is(b+x)}) =$$

$$= -\frac{1}{s}\arg[1-\cos s(b+x) - i\sin s(b+x)]$$

$$= \frac{1}{s}\mathrm{arctg}\,\frac{\sin s(b+x)}{1-\cos s(b+x)} = \frac{1}{2s}\left[\pi - \overline{s(b+x)}\right];$$

$$\overline{\phantom{xx}}\ \text{von } 0 \text{ bis } 2\pi.$$

$$\varphi_l = \frac{b}{w}\left(\frac{\sin sb/2}{sb/2}\right)^2\left[1 - \frac{\overline{s(b+a_2)} - \overline{s(b+a_1)}}{s(a_2-a_1)}\right]$$

$$= \underline{\frac{b}{w}\left(\frac{\sin sb/2}{sb/2}\right)^2 \cdot 2\pi\,\frac{n_2-n_1}{s(a_2-a_1)}}.$$

10. Die Streukurve des inhomogenen Systems mit gestörtem Gitter:

(zu II 7)

$$\frac{1-\cos sx}{(1-\cos sx)^2+(sb+\sin sx)^2}=\Re\mathrm{e}\,\frac{1}{Z};$$

$$Z=1+isb-e^{-isx};$$

$$\int\frac{dx}{Z}=\int\frac{dx\,e^{isx}}{(1+isb)\,e^{isx}-1}$$

$$=\frac{1}{is(1+isb)}\ln\left[(1+isb)\,e^{isx}-1\right]=\frac{1}{1+isb}\left(x+\frac{1}{is}\ln Z\right)$$

$$=\frac{(1-isb)\left(x+\frac{1}{is}\ln Z\right)}{1+s^2b^2};\qquad \ln Z=\ln|Z|+i\arg Z;$$

$$\varphi_l=\frac{b}{w}\cdot\frac{2}{a_2-a_1}\,\Re\mathrm{e}\int_{a_1}^{a_2}\frac{dx}{Z}$$

$$=\frac{1}{w}\,\frac{2b}{1+s^2b^2}\left[1+\Re\mathrm{e}\,\frac{1-isb}{is(a_2-a_1)}(\ln Z_2-\ln Z_1)\right]$$

$$=\frac{1}{w}\,\frac{2b}{1+s^2b^2}\left[1-\frac{b}{a_2-a_1}\ln\frac{|Z_2|}{|Z_1|}+\frac{1}{s(a_2-a_1)}(\arg Z_2-\arg Z_1)\right]$$

$$|Z_1|^2=(1-\cos sa_1)^2+(sb+\sin sa_1)^2;$$

$$\arg Z_1=\operatorname{arctg}\frac{sb+\sin sa_1}{1-\cos sa_1};\quad Z_2\ \text{analog.}$$

## Literaturverzeichnis


1) Krishnamurti, P., Indian J. Physics **5,** 473 (1930); H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose S. 139, (Berlin 1932); H. B. Hendricks, Z. Kristallogr., Abt. A **83,** 503 (1932); B. E. Warren, J. chem. Physics **2,** 551 (1934); Physic. Rev. **49** 885 (1936).

2) Guinier, A., C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204,** 1115 (1937); Thèses, Sér. A, Nr. 1854, Univ. Paris (1939); Ann. Physique **12,** 161 (1939); J. Chim. physique **40,** 133 (1943).

3) Kratky, O. und A. Sekora, Naturwiss. **31,** 46 (1943); O. Kratky, Mh. Chem. **76,** 325 (1947); J. Polymer Sci. **3,** 195 (1948).

4) Roess, L. C. und C. G. Shull, J. appl. Physics **18,** Nr. **3,** 295, 308 (1947).

5) Porod, G., Acta physic. austriac. **2,** 255 (1948); Z. Naturforschg. **6,** 401 (1949).

6) Kratky, O., Naturwiss. **26,** 94 (1938); **30,** 542 (1942); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46,** 550 (1940).

7) Hosemann, R., Z. Physik **113,** 751 (1939); **114,** 133 (1939); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46,** 535 (1940).

8) Ritland, H. N. P. Kaesberg und W. W. Beeman, Phys. Rev. **76,** 1782 (1949).

9) Thomson, J. J., Conduction of Electricity through Gases, 2d Ed., p. 325.

10) Debye, P., Ann. Physik **46,** 809 (1915).

11) Kratky, O., A. Sekora und R. Treer, Z. Elektrochem. **48,** 587 (1942).

12) Janeschitz-Kriegl, H., Dissertation (Univ. Graz 1951).

13) Janeschitz-Kriegl, H. u. O. Kratky, Z. Elektrochem., (im Druck).

14) Jahnke, E. und F. Emde, Funktionstafeln, S. 37, (Leipzig-Berlin 1938).

15) Kratky, O. und G. Porod J. Colloid Sci. **4,** 35 (1949).

16) Hosemann, R., Kolloid-Z. **117,** 13 (1950).

17) z. B. P. B. Elkin, C. G. Shull und L. C. Roess, Ind. Eng. Chem. **37,** 327 (1947); M. H. Jellinek, E. Salomon und J. Fankuchen, Ind. Eng. Chem. **18,** 172 (1946).

18) B. E. Warren, J. appl. Physics **20.** 96 (1948).

19) Kratky, O., G. Porod und L. Kahovec, Z. Elektrochem. **55,** 53 (1951).

20) Hosemann, R., Ergebn. exakt. Naturwiss. **24,** 142 (1951).

21) DuMond, J. W. M., Physic. Rev. **72,** 83 (1947).

22) A. Guinier und G. Fournet, J. Physique Radium **8,** 345 (1947).

23) Compton, A. H. und S. K. Allison, X-Rays in Theory and Experiment, 2d Ed., p. 188, (New York 1935).

24) Burgeni, A. und O. Kratky, Z. phys. Chem. **4 B,** 401 (1928); O. Kratky und H. Mark, ibid. **36 B,** 129 (1937); B. Baule, O. Kratky und R. Treer, ibid. **50 B,** 255 (1941).

25) Kratky, O., Kolloidchem. Taschenbuch 132, (Leipzig 1943).

26) Hermans, P. H., Contribution to the Physics of Cellulose Fibres, (New York 1946).

27) Kratky, O., Kolloid-Z. **68,** 347 (1934).

28) z. B. O. Kratky, Kolloid-Z. **64,** 213 (1933).

29) Kratky, O., G. Porod und E. Treiber, Kolloid-Z. **121,** 1 (1951).

30) Kratky, O., Z. phys. Chem. **5 B,** 297 (1929); O. Kratky und S. Kuriyama, ibid. **11 B,** 363 (1931).

31) Astbury, W. T. und W. A. Sisson, Proc. Roy. Soc. (London) **150 B,** 533 (1935); H. Novotny und H. Zahn, Z. phys. Chem. **51 B,** 265 (1942).

32) Mark, H. und G. v. Susich, Z. phys. Chem. **4 B,** 431 (1929).

33) Porod, G., Acta physic. austriac. **3,** 66 (1949).

34) Hosemann, R., Z. Physik **127,** 16 (1949); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53,** 331 (1949).

35) Zernicke, F. und J. A. Prins, Z. Physik **41,** 184 (1927).

36) Hermans, J. J., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **63,** 5 (1944).

37) Jahnke, E. und F. Emde, Funktionentafeln, S. 189, (Leipzig-Berlin 1938).

38) Kratky, O., Physik. Z., **34,** 482 (1933); Mh. Chem. **76,** 311 (1947).

39) z. B. Warren, B. E. und J. Biscoe, J. appl. Physics **13,** 364 (1942).

40) Heyn, A. N. J., Text. Res. J. **19,** 163 (1949); J. Amer. chem. Soc. **72,** 5768 (1950).

41) Hosemann, R., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54,** 23 (1950); Z. Physik **128,** 1, 465 (1950).

42) Janeschitz-Kriegl, H., O. Kratky und G. Porod, Z. Elektrochem. (im Druck).

43) Hengstenberg, J. und H. Mark, Z. Kristallogr. **69,** 271 (1928).

# Wissenschaftliche Kurzberichte

*Kurz-Mitteilungen sichern rasch* ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

***Herausgeber und Verlag***

## Über den Binnendruck der Atomkerne

*Von R. Auerbach (Neumünster in Holstein)*

*Mit 3 Abbildungen*

(Eingegangen am 1. Oktober 1951)

Die Unsymmetrie der zwischenmolekularen Kräfte an der Grenze zweier Phasen ist die Ursache für die Oberflächenspannung, und diese wiederum für einen Druck, dessen Größe mit zunehmender Krümmung, also auch mit zunehmendem Dispersitätsgrad ansteigt. Dieser Kapillardruck erreicht bei Annäherung an molekulare Dispersitätsgrade — etwa im Gebiete der Reichweite der Molekülkräfte — seinen größtmöglichen Wert, identisch mit demjenigen des Binnendruckes. Letzterer ist die unmittelbarste Auswirkung der zwischenmolekularen Kräfte und repräsentiert den van der Waalsschen Ausdruck $a/V^2$ in der Zustandsgleichung. Er ist außerdem dimensionsmäßig identisch ($dyn/cm^2 = Erg/cm^3$) und — bei gleichen Maßstäben — auch numerisch annähernd gleich der auf die Volumeinheit bezogenen Verdampfungswärme. M. a. W. maximale Zerteilung einer Flüssigkeit ist gleichbedeutend mit ihrer Verdampfung.

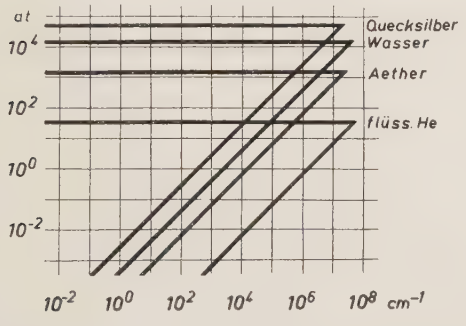


Abb. 1 Binnendruck (horizontale Linien) und Kapillardruck (diagonale Linien) als Funktion des Dispersitätsgrades von Flüssigkeiten

Abb. 1 zeigt diese Verhältnisse an vier Flüssigkeiten mit weit auseinanderliegenden Werten. Die horizontal d. h. unabhängig vom Dispersitätsgrade (1/2r) verlaufenden Linien stellen den Binnendruck $a/V^2$ dar, und die schräg verlaufenden seine makroskopische Komponente, den Kapillardruck $2\sigma/r$, welcher mit zunehmenden Dispersitätsgrad ansteigt.

Bei der Übertragung dieser Betrachtungen auf Atomkerne, deren Verhalten sich in vieler Hinsicht modellmäßig als Flüssigkeit behandeln läßt, werden die verschiedenen Dispersitätsgrade durch die verschieden großen Kerne repräsentiert. Abb. 2 zeigt hierfür ebenfalls im logarithmischen Netz den Anstieg des Kapillardruckes $2\sigma/r$ mit dem Dispersitätsgrad 1/2r. Als Oberflächenspannung wurde für den gesamten Bereich $\sigma = 8{,}8 \cdot 10^{19}$ dyn/cm angenommen und als Kernradien $r = 1{,}42 \cdot 10^{-13} \cdot \sqrt[3]{A}$ cm eingesetzt, wobei A das jeweilige Atomgewicht bedeutet. Der Einfluß der Ladung ist nicht berücksichtigt, da er nur in geringem Grade bei den schweren Kernen in Erscheinung tritt.

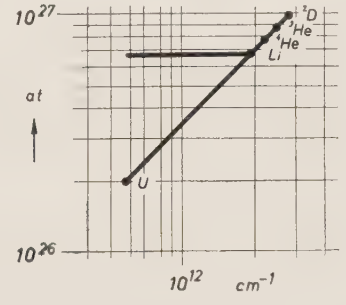


Abb. 2 Binnendruck (horizontale Linie) und Kapillardruck (diagonale Linie) als Funktion des Dispersitätsgrades von Atomkernen

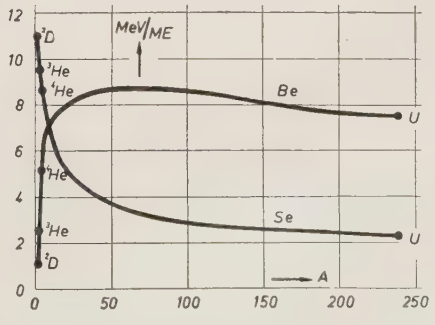


Abb. 3 Bindungsenergie je Elementarteilchen (Be) und Oberflächenenergie je Elementarteilchen (Se) als Funktion der Massenzahlen (Atomgewichte)

Als Wert für den Binnendruck steht die Ableitung aus der van der Waalsschen Konstanten a nicht zur Verfügung. Er wurde gemäß obiger Ausführung als Produkt von Bindungsenergie und Dichte ermittelt, unter Verwendung eines empirischen Faktors von 0,6, wie er bei Flüssigkeiten gegenüber dem van der Waalsschen Binnendruck auftritt. Als Bindungsenergie wurde der mittlere Wert von 8 MeV/ME = 7,7 Erg/g und als Dichte $1{,}4 \cdot 10^{14}$ g/cm³ eingesetzt. Das ergibt einen Binnendruck von $6{,}5 \cdot 10^{26}$ at, welcher etwa dem fiktiven „Kapillardruck" von Lithium gleichkommt. Analog zum Fall der Flüssigkeiten erfolgt der theoretische Schnitt zwischen beiden Druckfunktionen nicht erst bei dem maximal möglichen Dispersitätsgrad des individuellen Teilchens, sondern schon vorher, entsprechend der Tatsache, daß die Kohäsion eine multimolekulare Eigenschaft ist (The Svedberg), also ihren Sinn bei einem oder wenigen Individuen verliert.

Dieser Umstand tritt noch deutlicher in Abb. 3 in Erscheinung, bei welcher eine in der Kernphysik übliche Darstellung benutzt wird. Hier ist die auf die Masseneinheit (ME) bezogene Bindungsenergie in MeV als Funktion der Massenzahlen A (Atomgewichte) aufgetragen. Diese als Be (binding energy per particle) eingeführte Größe hat spezifische Werte, die mehr oder weniger um die gezeichnete Kurve streuen. In entsprechender Weise ist die spezifische Oberflächenenergie in MeV/ME aus den mitgeteilten Zahlen ermittelt und ebenfalls in Abb. 3 eingezeichnet. Als Abkürzung hierfür sei der analoge Ausdruck Se eingeführt (surface energy per particle). Auch hier ergibt sich ein scheinbarer Schnittpunkt beider Funktionen bei kleinen Massenzahlen.

Bei Kenntnis des Binnendruckes kann man umgekehrt die van der Waalssche Konstante a für Atomkerne berechnen. Sie ergibt sich zu 0,033 bezogen auf ein Mol, also für so viele Elementarteilchen, als die Loschmidtsche Zahl ($\sim 6 \cdot 10^{23}$) angibt, und in einem Volumen, das aus der Kerndichte resultiert. Die entsprechende Konstante für die meisten anorganischen und organischen Stoffe liegt in der Größenordnung von $10^6 \ldots 10^7$.

Macht man weiterhin die Annahme, daß das kritische Volumen der Atomkerne nicht wesentlich von ihrem normalen Volumen abweicht, so läßt sich aus der bekannten Beziehung $V_{kr} = 3b$ auch die van der Waalssche Konstante b und damit die kritische Temperatur ermitteln. Sie ergibt sich dabei zu 50 Milliarden Grad. Zum Vergleich sei erwähnt, daß Gamow bei den sogenannten Urca-Prozessen Temperaturen von 40 Milliarden Grad annimmt.

# Mechanismus der Kaltverstreckung von Polyamiden, Polyurethanen und Polyestern

*Von H. Wenderoth (Rudolstadt)*

(Eingegangen am 12. November 1951)

In dem Beitrag von W. Kast über Orientierungszustände in Hochpolymeren (Kolloid-Z. **120,** 40 (51)) sowie in den anschließenden Diskussionsbemerkungen (K. Goldstein, l. c. Seite 54; W. Kast, ibid.) wird für das Kaltverstrecken der Polyamidfasern unverändert an der von W. Broser, K. Goldstein und H. Krüger (Kolloid-Z. **106,** 187 (44)) gegebenen Erklärung festgehalten, daß es sich dabei um ein Abgleiten von Kristallebenen (Rostebenen) handelt.

Auf Grund der Verhältnisse bei Perlonfolie, die sich in einer Richtung a verstrecken läßt und dann wieder, beim anschließenden Verstrecken in einer Richtung senkrecht zu a, verkürzt, wurde der Verstreckvorgang bei Polyamiden jedoch mit dem Ausstrecken eines Netzes verglichen. (H. Wenderoth, Deutsch. Jahrb. f. d. Ind. d. plast. Mass. 1945/50, Berlin 1951).

Einen weiteren Hinweis für diese netzartige Verstreckung der Polyamide liefert die Behandlung verstreckter Perlonseide mit Formaldehyd nach EP. 640582. Die so schwerschmelzbar gemachte Seide springt beim Erwärmen auf einem 260° heißen Messingblock auf ihre ursprüngliche, vor dem Kaltverstrecken eingenommene Länge zurück und läßt sich bei dieser Temperatur gummielastisch zwischen „verstreckter" und „unverstreckter" Länge hin- und herziehen.

Die verstreckte Seide „erinnert" sich also an die Länge, die sie in unverstrecktem Zustand eingenommen hat. Das ist nur mit dem Vorhandensein eines Netzwerkes zu erklären, das hier durch die Formalinbehandlung vor dem Aufschmelzen geschützt wird. Bei aneinander abgeglittenen Kristallebenen gibt es kein durch Erwärmung bedingtes Zurückgleiten in den Ausgangszustand.

Gummielastizität und das Fehlen der Kaltverstreckbarkeit bei N-Isobutylpolyamiden spricht ebenfalls für das Vorhandensein eines Netzwerks im unverstreckten Polyamid.

Durch die Kaltverstreckung wird das Netz in einer Richtung voll ausgestreckt. Beim normalen Perlon erfolgt dabei ein Einschnappen von Nebenvalenzbindungen, die sich erst bei Temperaturen oberhalb des normalen Schmelzpunktes (214°) wieder lösen. Beim nach dem Verstrecken formalisierten Perlon läßt sich die zur Lösung der Nebenvalenzbindungen erforderliche Temperatur erreichen, ohne daß Schmelzen eintritt. Die Faser ist in diesem Temperaturbereich dann ebenso gummielastisch wie ein N-Isobutylpolyamid bei Zimmertemperatur. Bei diesem wird das Einschnappen der Nebenvalenzbindungen, das „Verkleben" des verstreckten Netzes, durch die angebauten Isobutylseitengruppen verhindert.

Die bei verstreckter Polyäthylenfolie beobachtete starke Querverstreckbarkeit (redrawing) (vgl. W. Bryant, J. Polym. Science **2,** 547 (47)) läßt sich zwanglos mit einer Netzstruktur erklären.

# Bücherbesprechungen

**Colloid Science.** (Kolloid-Wissenschaft). Von J. W. McBain-Poona/Indien. 458 Seiten. (Boston 1950, D. C. Heath and Company). Gbd. $ 6,25.

In Deutschland wird gern darüber diskutiert, ob die Kolloidchemie eine selbständige Wissenschaft sei und ob sie an unseren Hochschulen durch Ordinariate vertreten zu werden die Bedeutung besitze. Diese Fragestellung ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die Kolloidwissenschaft in methodischer Hinsicht in der Physik und in der physikalischen Chemie wurzelt und im übrigen, stofflich betrachtet, sowohl in die anorganische als auch in die organische Chemie hineingreift. In unseren Tagen hat es zuweilen den Anschein, als ob man der Kolloidwissenschaft eine Selbständigkeit und vielfach auch die Anerkennung als einer Grundlagenwissenschaft absprechen möchte. Derartige Auffassungen werden durch den Mangel an kolloidchemischen Lehrstühlen genährt, der es mit sich bringt, daß es bei uns auch an geeigneten Lehrbüchern der Kolloidphysik und der Kolloidchemie fehlt, die deren überragende Bedeutung hervortreten lassen könnten. In diesem Zusammenhang sollte es aber beachtet werden, wenn ein so erfahrener Kenner der Lehre des kolloiden Zustandes der Materie, wie McBain, im Vorwort seines vorliegenden Buches schreibt: "There is no mistaking the importance of colloid science in industry; and it should not be overlooked in academic and lay circles", und weiter "No branch of science offers more varied and striking behaviour or more intriguing experimental demonstrations." Tatsächlich ist das Werk von McBain geeignet, dem aufmerksamen Leser die Kolloidwissenschaft als ein in sich geschlossenes Gebiet zu repräsentieren, wenn es auch vielleicht eigentlich nicht als Lehrbuch angesehen werden kann, vielmehr ausgewählte Gebiete in in sich abgeabgeschlossenen Kapiteln darstellt. Diese freilich sind außerordentlich lesenswert, weil sie das Wesentliche jeweils deutlich hervortreten lassen. Als ganz besonders gut gelungen muß man den Abschnitt über die Kolloidchemie der Seifen ansehen, ferner das Kapitel über die Proteinfasern, Kreiden (Montmorillonit, Halloysit u. ä. m.). Etwas umfangreicher hätte man sich freilich die Ausführungen über die synthetischen Hochpolymeren gewünscht. Das Buch muß ohne Zweifel empfohlen werden, weswegen hier kurz die einzelnen Kapitel aufgeführt seien: Emulsionen und Schaum — Sorption — Die effektive Tiefe von Oberflächen — Die Darstellung kolloider Lösungen — Das Studium der Kolloide mittels optischer Methoden — Brownsche Bewegung — Ultrafiltration — Die lyotropen Reihen der Ionen — Viskosität, Thixotropie und Plastizität — Gallerten und Gele — Koagulation und Schutzwirkung — Elektrische und elektrokinetische Phänomene — Diffusion — Osmotischer Druck und Membrangleichgewichte — Zentrifugen und Ultrazentrifugen — Seifen und andere Kolloidelektrolyte — Lösungen der Proteine — nichtwäßrige Systeme von Kolloiden — Röntgenographie und andere Methoden zum Studium der Kolloide und der Hochpolymeren — Zellulose und ihre Derivate — Andere natürliche Polysaccharide — Natürlicher und künstlicher Kautschuk — Naturseide, Wolle, Keratin, Kollagen und die globulären Proteine — Künstliche Polymere, Harze und plastische Massen — Die Kreiden (darunter versteht McBain Kaolinit, Halloysit, Montmorrillonit u. ä. m.) — Aerosole.

W. Scheele (Hannover)

**Makromolekulare Chemie. Ein Lehr- und Handbuch für Chemiker und Biologen.** Von K. H. Meyer-Genf und H. Mark-New York. Zweite Auflage, völlig neu bearbeitet von K. H. Meyer unter Mitwirkung von A. J. van der Wyk-Genf. XXIV, 1023 Seiten mit 299 Abb. (Leipzig 1950, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. G.). Preis: geb. DM 66,—.

Hervorgegangen aus dem ursprünglichen Werke von Meyer und Mark „Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe" (1930), mit dem eine erste Zusammenfassung auf diesem damals im Aufschwunge befindlichen Forschungsgebiete dargeboten wurde, liegt nun die „Makromolekulare Chemie" als stattliches Handbuch in zweiter Auflage (in der ersten noch „Hochpolymere Chemie" genannt) vor, und zwar neu bearbeitet von Meyer und Van der Wyk. Die Themen mehr physikalisch-theoretischer Art verteilen sich jetzt über den gesamten Inhalt des Werkes im Sinne einer inneren Durchdringung, die einer jeden Leser ansprechenden Wirkung zugute kommt. Gleichzeitig ist selbstverständlich die stark angewachsene neuere Literatur berücksichtigt worden, wenn auch festzustellen ist, daß die Jahreszahlen der zitierten Arbeiten nur verhältnismäßig selten in die jüngste Vergangenheit hineinreichen, was zum Teil wohl auch auf zeitbedingte äußere Schwierigkeiten zurückgeführt werden darf. Trotz der grundsätzlich anerkennenswerten kritischen Stellung gegenüber den auf bestimmte Modellvorstellungen gegründeten Theorien der Hochelastizität wäre es doch wertvoll gewesen, den Leser an Hand einer weiter ausgeführten Theorie beispielmäßig etwas tieferen Einblick in deren Einzelheiten gewinnen zu lassen.

Da das Werk auch als Lehrbuch eine wichtige Aufgabe zu erfüllen berufen ist, wird es nicht nur dem Fachmanne zur Einholung von Auskünften (im wesentlichen nicht-technischer Art) immer wieder unentbehrlich sein, sondern auch von Studierenden gern zur Hand genommen werden, so daß das Wiedererscheinen dieses führenden Buches seitens eines zahlreichen Leserkreises mit Freude begrüßt werden wird. L. Hock (Marburg/L.)

**Makromolekulare Chemie und Biologie.** Von H. Staudinger-Freiburg/Br. XIII, 143 Seiten mit 34 Abbildungen. (Basel 1947, Wepf & Co.). Preis geb. S. Fr. 18,—.

Es gewährt immer besonderen Reiz, eine für einen weiteren Leserkreis verständlich gehaltene und gleichzeitig über den engeren fachlichen Rahmen hinaustretende Darstellung eines Wissensgebietes zu erleben, durch einen Forscher, der an dessen Begründung und Ausbau einen so maßgeblichen Anteil hat wie H. Staudinger am Lehrgebäude der makromolekularen Chemie, die inzwischen überdies auch die besondere Aufmerksamkeit der Biologen gefunden hat, auf die das letzte, von Frau Magda Staudinger ver-

faßte Kapitel über übermolekulare Strukturen eine besondere Anziehung ausüben wird.

Das Lesen dieser Schrift wird daher auch für die mit der Chemie und Physik der hochmolekularen Stoffe vertrauten Leser zu einem Genuß, zumal sich viele zum Nachdenken einladende Bemerkungen eingestreut finden. Formelbilder, Diagramme und Tabellen unterstützen das Verständnis des Textes ebenso wie eine größere Zahl schöner und aufschlußreicher, zumeist mikroskopischer und elektronenmikroskopischer Aufnahmen auf den sechzehn Schlußseiten des wohlausgestatteten Bandes. Daß die heute allgemein verbreitete Auffassung der Hochelastizität als Entropiefunktion — auf Grund welcher im einzelnen bei quantitativer Auswertung auch immer anfechtbaren Modellvorstellungen — von der Deutung des Verfassers in bekannter Weise abweicht, braucht nur am Rande bemerkt zu werden und ist im Zusammenhange dieser vorzugsweise auf chemische Einsicht gegründeten Darstellung wohl von untergeordneter Bedeutung; man hätte allenfalls ein Offenlassen dieser Frage statt einer bestimmten Gegenthese erwarten dürfen.

L. Hock (Marburg/L.)

**Die Makromolekulare Chemie.** Staudinger Festband. Band VI. Herausgeberin: E. Husemann-Freiburg/Br. 317 Seiten. (Freiburg/Br., März 1951, Verlag K. Alber; Basel, Verlag Wepf & Co.).

Dem Begründer der makromolekularen Chemie, Hermann Staudinger in Freiburg/Br., widmeten Schüler, Mitarbeiter und Freunde zu seinem 70. Geburtstage am 23. März 1951 diesen Band der Zeitschrift als Festgabe. Über 25 Beiträge stellen eine reiche Fruchtlese auf dem Felde der makromolekularen Chemie dar. Unsere Leser werden durch die regelmäßig erstatteten Referate im einzelnen auf den Inhalt dieser Veröffentlichungen aufmerksam gemacht, denen ein sprechendes Bildnis des Jubilars vorangestellt ist.

L. Hock (Marburg/L.)

**The colloid chemistry of the silicate minerals.** (Kolloid-Chemie bei Silikat-Mineralien). Von C. E. Marshall. (Agronomy, Bd. 1). 195 S. 85 Fig. und Abb. (New York, Academic Press Inc., Publishers).

Der Verfasser wendet sich in seinem Lehrbuch der Kolloidchemie der Silikate vornehmlich an Bodenkundler; es erscheint dabei nicht verwunderlich, daß sich der Stoff fast ausschließlich auf die Tonmineralgruppe beschränkt. Nach einer recht ausführlichen Darstellung der historischen Entwicklung der Erforschung der Tonminerale bringt der Autor eine einfache Einführung in die kristallchemischen und strukturellen Verhältnisse der wichtigsten Silikate. Der systematische Aufbau unterscheidet sich hier kaum von den Darstellungen der bekannten Lehrbücher; sehr angenehm ist in diesem Teil die Erleichterung des Überblicks durch übersichtliche Figuren. Nach einer Besprechung der kristallchemischen Eigenschaften der Zeolithe werden in einem besonderen Kapitel die Netzsilikate und damit die eigentliche Tonmineralgruppe ausführlich diskutiert. Daran schließt sich die systematische Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse der verschiedensten Eigenschaften, wie Ersetzbarkeit der Kationen, optische Eigenschaften, Adsorptionsfähigkeit, Ionenaustauschreaktionen, Viskosität, Thixotropie, Quellungseigenschaften usw. an. Die elektronenoptischen Untersuchungen an Tonmineralen, die ja manchen Aufschluß über die wichtigen Größenverhältnisse gegeben haben, werden ausführlich dargestellt und durch viele Abbildungen anschaulich gemacht. Auch eine theoretische Beleuchtung wird in den meisten Kapiteln den experimentellen Ergebnissen angeschlossen.

Insgesamt gesehen bietet das Buch vor allen Dingen eine gute systematische Einführung in die wichtigsten Ergebnisse der experimentellen Erforschung der Kolloidchemie der Tonminerale. Das Material wurde vom Autor sehr sorgfältig ausgewählt und zusammengestellt, so daß auch der nicht fachkundige Leser einen schnellen Überblick über Problemstellung und Ergebnisse gewinnen kann. Jedoch scheint mir nicht immer der innere Zusammenhang zwischen den einzelnen Kapiteln gewahrt zu sein; die vielleicht zu sehr betonte Systematik der Darstellung verleiht dem an sich nicht umfangreichen Buch den Eindruck einer Zusammenstellung von Einzelkapiteln, der sich mit geringem Mehraufwand ohne weiteres hätte vermeiden lassen.

Auf der anderen Seite bietet das Buch in seiner Einfachheit und Übersichtlichkeit so viele Vorzüge, daß es jedem fachlich Interessierten eine wertvolle Stütze sein wird. Die ausführliche Anführung moderner Literaturstellen ist von besonderem Wert, allerdings darf nicht verschwiegen werden, daß hier die Vollständigkeit nur für den anglo-amerikanischen Sektor erreicht wird. Da Druck, Papier und Übersichtlichkeit der Figuren keine Wünsche offen lassen, wird der fachlich interessierte Leser immer gern auf dieses Buch zurückgreifen.

H. Jagodzinski (Marburg/L.)

**Die silikatischen Tonminerale.** Von K. Jasmund-Göttingen. Nr. 60 der Monographien zu „Angewandte Chemie" und „Chemie-Ingenieur-Technik". 142 Seiten mit 40 Abb. (Weinheim/Bergstr. 1951, Verlag Chemie). Preis DM 15,80.

Die Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Tonminerale hat in den letzten zwei Jahrzehnten eine stürmische Entwicklung erlebt, die bei den Fachleuten der verschiedensten Arbeitsgebiete den berechtigten Wunsch nach einer zusammenfassenden Darstellung erweckt hat: Mineralogen, Geologen, Kristallographen, Agrikultur- und Kolloidchemiker, Bautechniker, Keramiker und Silikatchemiker aller Art gehören zu diesem Interessenten-Kreis. Dieser Aufgabe hat sich der Verfasser mit viel Sachkenntnis unterzogen. Das Buch hätte allerdings einen wesentlich größeren Umfang haben müssen, wollte es auch nur annähernd Anspruch auf Vollständigkeit erheben oder auch nur annähernd die Kenntnisse vermitteln, die der anwendende Wissenschaftler auf diesem Gebiet zu wissen begehrt. Das gilt besonders für den ersten Teil der Arbeit: Untersuchung, Aufbau und Eigenschaften der Tonminerale, der nach Ansicht des Referenten viel zu knapp davongekommen ist. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Tonminerale sind derart vielseitig und differenziert und spielen heute in den verzweigtesten Gebieten der Wissenschaft und der Technik eine so bedeutende und teilweise überragende Rolle, daß der Wunsch nach einer straffen und kritischen Zusammenfassung auch heute noch besteht. Die Berechtigung zu diesem Wunsch wird verständlich, wenn man sieht, daß die Kapitel „Quellung" und „chemische Analyse" mit nur 16 bzw. 12 Zeilen und je einer einzigen Literaturstelle behandelt

worden sind, auch wenn man beim Weiterlesen bemerkt, daß z. B. auf die Quellung bei der Besprechung der einzelnen Minerale im 2. Teil noch einmal eingegangen wird. Da aber die Inhaltsübersicht zu knapp und ein Schlagwortregister nicht vorhanden ist, macht es Mühe, sich zu orientieren. Demgegenüber nimmt der 2. Teil, die spezielle Beschreibung der Tonminerale, einen breiteren Raum ein und fußt auf den röntgenographisch-kristallographischen Erkenntnissen, auf denen ja letztlich ein erheblicher Teil der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Tonminerale beruht. Man hat den Eindruck, daß diese Darstellung der eigentliche Sinn der Arbeit war, und dementsprechend ist sie auch gut gelungen. Sie bringt in klarer, aber knapper Form auch dem Nichtfachmann den kristallographischen Aufbau der Tonminerale nahe, gegliedert nach 1. Zweischichtmineralen mit elektrisch neutraler Oberfläche (Kaolingruppe), 2. Dreischichtenmineralen mit vorwiegend elektrisch nicht neutraler Oberfläche (Montmorillonit-, Saponit-Gruppe, Tonminerale mit Faserstruktur, glimmerartige Tonminerale), 3. Tonmineralen mit Wechsellagerungsstruktur. Abbildungen der Gitterstruktur, elektronenmikroskopische Bilder, chemische Analysen, physikalisch-chemische Daten usw. vervollständigen die Beschreibung. Die Arbeit enthält 40 Abbildungen, 67 Tabellen und etwa 350 Literaturzitate, die zu einem großen Teil der neueren ausländischen Literatur angehören.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

**Tonerde und Aluminium.** (Ergebnisse und Erfahrungen aus der Betriebspraxis 1920—1950). Von W. Fulda und H. Ginsberg-Bonn. 221 Seiten mit 50 Abb. (Berlin 1951, Walter de Gruyter & Co.). Ganzleinen DM 26,—.

Aus der Feder der bekannten und erfahrenen Tonerdespezialisten, von denen der eine, W. Fulda, die Fertigstellung des Werkes nicht mehr erlebte, liegt eine Monographie vor, die eine wesentliche Literaturlücke schließt. Zwei Kriege, in denen die Aluminiumproduktion in der ganzen Welt zu einem lebenswichtigen Industriezweig wurde, haben zu den klassischen Verfahren der Tonerdegewinnung eine Anzahl neuer gebracht, die auf die Verarbeitung tonerdearmer Rohstoffe, vor allem Kaolin, hinzielen, ohne daß den alten ihre Bedeutung genommen worden wäre. Gerade am Beispiel der Tonerdeherstellung zeigt sich die Kombinationsfähigkeit klassischer und neuerer Verfahren. Hier vermittelt die Monographie nicht nur dem Fachmann, sondern vor allem auch dem Chemiker und Technologen anderer Richtungen einen fesselnden Überblick über Entwicklung und letzten Stand der Tonerdeherstellung; denn bei aller Gründlichkeit und Wissenschaftlichkeit ist die Arbeit in einem bemerkenswert flüssigen Stil abgefaßt. Die eigene Pionierarbeit der Verfasser ist überall spürbar.

Die Arbeit gliedert sich in zwei Hauptgruppen: Rohstoffe und Aufschlußverfahren der Bauxitverarbeitung und Rohstoffe und Aufschlußverfahren für die Verarbeitung von Tonerdesilikaten. Beiden Gruppen ist eine Besprechung der Rohstoffe, ihrer Lagerstätten und Eigenschaften vorangestellt. Naturgemäß nehmen im ersten Teil das Bayer- und das Sinterverfahren den breiteren Raum ein, denn sie umfassen nahezu die gesamten wissenschaftlichen und technischen Grundlagen der Tonerdeherstellung. Es ist erfreulich, daß dem Haglund-Verfahren eine verhältnismäßig eingehende Besprechung gewidmet ist, enthält es doch die Möglichkeit der vollkommenen Ausnützung aller Bestandteile des Bauxites und eine Reihe theoretischer Vorteile gegenüber den anderen Verfahren. — Eingehend beschrieben sind auch die besonders für die deutsche Tonerdefabrikation so wichtigen Aufschlußverfahren für Tonerdesilikate, unter denen der Aufschluß von Tonen mit schwefliger Säure das bedeutendste ist, nicht nur, weil es auf günstiger Rohstoffbasis beruht, sondern weil es eine Tonerde mit besonders vorteilhaften Eigenschaften erzeugt.

Den Verfahrensbesprechungen sind Angaben über Rohstoffbilanzen, Wirtschaftlichkeit, Kosten, Personalbedarf usw. angeführt. 50 Abbildungen in Form von Kurven, Diagrammen, Verfahrens- und Apparateschemata und 66 Tabellen vervollständigen die Ausführungen. Im Anhang wird eine Tafel mit den Debye-Scherrer-Diagrammen der Aluminiumoxyde und -Oxydhydrate, ein Verzeichnis der Apparate- und Lieferfirmen, ein Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen und ein Stichwortverzeichnis zu den Stoffen gegeben. Wünschenswert wären jedoch etwas eingehendere Literaturangaben gewesen. Die Ausstattung seitens des Verlages ist vorzüglich. Das Buch kann jedem Chemiker und Technologen bestens empfohlen werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

**Einführung in die Kristallographie.** Von H. Schneiderhöhn-Freiburg/Br. 360 S. mit 32 Tafeln und 458 Abb. (Freiburg/Br. 1949, Verlag Karl Alber). Preis geb. Ganzleinen: DM 40,—.

Es lag dem Verfasser am Herzen, eine neuerdings noch bestehende Lücke in der kristallographischen Literatur zu schließen durch Abfassung einer Einführung, die, über den Rahmen einer engeren Mineralogie hinausgehend, die Gesamtheit der kristallisierten Stoffe mit ihren wesentlichen physikalischen Eigenschaften einschließt. Sie wendet sich dabei vorzugsweise an Chemiker, Physiker, Metallkundler und Technologen, denen weniger mit theoretischen Ableitungen als mit einer pädagogisch geschickten Inanspruchnahme ihres Anschauungsvermögens gedient ist. Zu diesem Zwecke ist eine Sammlung sehr sorgfältig ausgeführter Zeichnungen in einem Sonderhefte von 102 Seiten Umfang dem Bande leicht übersehbar beigefügt. Eine reiche, auf die Schule Liebisch's gegründete pädagogische Erfahrung und das schriftstellerische Vorbild eines W. Bragg befähigten den Verfasser, in möglichst schlichter Sprache einen reichhaltigen Stoff vor dem Leser eingängig auszubreiten, wobei zahlreiche Tabellen und Tafeln die Übersicht erleichtern. — Die Hauptüberschriften des Werkes lauten: Kristallgeometrie (6—36), Kristallstruktur (37—66), Kristallchemie (67—139), mit Einleitung zur Kristallphysik (140—154), mechanische, thermische elektrische und magnetische Kristalleigenschaften (155—206), Kristalloptik (207—249), kristalloptische Untersuchungsverfahren (250—310), erzwungene Anisotropie (311—336). Hier werden auch die geordneten Strukturen der makromolekularen Stoffe behandelt, denen ein echter Kristallcharakter nicht zugesprochen wird. Eine praktische, mit Texthinweisen ausgestattete Mineraltabelle (346—360) beschließt den inhaltsreichen Band, in dem jeder Hauptteil mit einer weiterführenden Übersicht über das Schrifttum eingeleitet wird.

L. Hock (Marburg/L.)

# Referate

## II. Chemie und Mineralogie

### *a) Physikalische Chemie*

Hagen, C., H. H. Rust und F. Lebowsky-Hamburg, **Untersuchungen zur Frage der Einwirkung von Ultraschall auf die Diffusion.** (Naturwiss. **38**, 5, 1951). (2 S.).

Durch Messen der Osmose bei geschickt aufgebauter Versuchsanordnung wird unter sorgfältiger Vermeidung einer Verfälschung der Ergebnisse durch Erwärmen der Phasengrenze und Diffusionspartner infolge Ultraschallabsorption eine spezifische Wirkung des Ultraschalls auf die Diffusion ausgeschlossen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Haul, R., H. H. Rust und J. Lützow-Hamburg, **Beschleunigung der Verteilung gemäß Nernstschem Verteilungssatz mittels Ultraschall.** (Naturwiss. **37**, 523, 1950). (2 S.).

Für die beschleunigende Wirkung der Beschallung auf den Lösungsausgleich werden mehrere Deutungsmöglichkeiten erwogen: Vergrößerung oder Aufrauhung der Grenzfläche zwischen leichter und schwerer Phase, Erleichterung des Molekelübertritts an der Phasengrenzfläche, Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit der Molekeln in beiden Flüssigkeiten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Beyersdorfer, K.-Mosbach, **Über die Struktur des Graphitoxydrußes.** (Optik **7**, 192, 1950). (7 S.).

Elektronenoptisch werden durch Pt- oder Au-Bedampfung einkristalline Bereiche bis 2000 Å wahrscheinlich gemacht; Beugungsdiagramme von Bereichen um 4 $\mu$ lassen eine gegenseitige Orientierung der hexagonalen Kristallite erschließen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

### *c) Mineralogie*

Verwey, W. J. W., **Atomanordnung in Spinellen im Zusammenhang mit deren physikalischen Eigenschaften.** (Proceed. 11th Internat. Congr. pure appl. Chem. **1**, 285, 1950). (6 S.).

In Spinellen $XY_2O_4$ (X = 4wertiges, Y = 2wertiges Metall: „4-2-Spinell" oder X = 2wertiges, Y = 3wertiges Metall: „2-3-Spinell") bilden die $O^{--}$ eine kubische Kugelpackung mit 1 tetraedrischem und 2 oktaedrischen Zwischenräumen pro Mol. Werden letztere durch ( ) bezeichnet, so ist $X(Y_2)O_4$ der normale Gittertyp und $Y(XY)O_4$ der „vollständig inverse Typ". 4-2-Spinelle sind immer invers, z. B.: $Mg(TiMg)O_4$, $Zn(TiZn)O_4$, $Fe(TiFe)O_4$, $Zn(SnZn)O_4$, $Co(SnCo)O_4$. 2-3-Spinelle sind oft normal, z. B.: alle Al- und Cr-Spinelle, ferner $ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$; Ausnahmen z. B. $Fe(MgFe)O_4$, $Fe(CuFe)O_4$, $Fe^{III}(Fe^{II}\ Fe^{III})\ O_4$; teilweise invers z. B. $Ga(MgGa)O_4$. Häufig bevorzugen die höherwertigen Ionen die Oktaeder.— Elektronische Leitfähigkeit ist besonders stark, wenn ein Metall in mehreren Wertigkeiten in gleichen Gitterplätzen vorkommt: $Fe^{II}(Fe^{II}\ Fe^{III})\ O_4 = Fe_3O_4$ ($\sigma \approx 10^3\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$), dagegen: $Fe^{III}(Fe^{II}\ Al)\ O_4$ ($\sigma \approx 10^{-3}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$). In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung zeigen feste Lösungen von $Fe_3O_4$ im nichtleitenden $ZnCr_2O_4$ nicht nur wachsende Leitfähigkeit, sondern auch wachsenden Temperaturkoeffizienten derselben. Nimmt man $MgCr_2O_4$ statt $ZnCr_2O_4$, so ist bei Erreichung des Verhältnisses $Fe_3O_4$: $MgCr_2O_4 = 50 : 50$ kein $Fe^{II}$ und $Fe^{III}$ mehr in Oktaedern, was einen Sprung der Leitfähigkeit und deren Temperaturkoeffizient bewirkt. — Ferromagnetisch sind Fe-Spinelle mit $Fe^{III}$ auf Tetraederplätzen; zusätzliches $Fe^{III}$ auf Oktaederplätzen verstärkt den Ferromagnetismus.

P. Brauer (Mosbach)

de Boer, F., J. H. van Santen und E. J. W. Verwey, **Der elektrostatische Beitrag zur Gitterenergie einiger geordneter Spinelle.** (J. Chem. Phys. **18**, 1032, 1950). (3 S.).

$Fe_2O_3$ ist ein Spinell des inversen Typs (s. vorstehendes Ref.): $Fe^{II}(Fe^{II}\ Fe^{III})\ O_4$. Unterhalb 120° K greift — durch Leitfähigkeitsabnahme beobachtbar — auf den Oktaeder-Zwischengitterplätzen, die durch () bezeichnet werden, Fernordnung Platz in der Weise, daß in zu einer Würfelachse senkrechten Ebenen entweder nur $Fe^{2+}$ oder nur $Fe^{3+}$ sitzen. Sowohl für diese wie auch die statistische Verteilung der $Fe^{2+}$ und $Fe^{3+}$ wird nach Ewald die Coulombsche Energie pro Molekül berechnet. Bei der Ordnung entsteht ein Energiegewinn von 1,71 eV. — In $Li_{1/2}Fe_{5/2}O_4$ sitzt $F^{3+}$ auf Tetraeder- und $^1/_2Li^+ + {}^3/_2Fe^{3+}$ auf Oktaederplätzen. Letztere sind oberhalb 1200° K statistisch, unterhalb 1200° K jedoch in der Weise verteilt, daß jedes $Li^+$ nur von $Fe^{3+}$ umgeben ist. Der Energiegewinn ist entsprechend 4,88 eV. — In Temperaturgebieten, wo die Fernordnung zerstört ist, kann Nahordnung Energiegewinn geben, der beträchtlich größer bei Coulombkräften als bei den gewöhnlich angenommenen Kräften kurzer Reichweite ist. Der Gewinn ist bei 2-3-Spinellen am kleinsten, bei 4-2-Spinellen viel größer. Diese Resultate werden in Hinblick auf die normale oder inverse Spinellstruktur diskutiert.

P. Brauer (Mosbach)

## III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

### *a) Physik*

Kröger F. A., J. E. Hellingman und N. W. Smit, **Die Fluoreszenz von Zinksulfid aktiviert mit Kupfer.** (Physica **15**, 990, 1949). (28½ Seiten).

Das Auftreten der verschiedenen im Licht des ZnS.Cu-Phosphors in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen auftretenden Spektralbanden hängt von dem Halogengehalt (Cl, Bi, J, nicht F) ab, das in Spuren als einwertiges Anion anwesend ist, um den als einwertiges Kation $Cu^+$ anwesenden Aktivator ladungsmäßig zu kompensieren. Durch Glühen in $H_2S$-HCl Gasgemischen gelingt es, die Präparation zu beherrschen und Fehlordnungs-Zentrenmodelle für alle den einzelnen Banden zuzuordnenden Zentren (einschließlich Zentren, an denen nur strahlungslose Übergänge stattfinden) anzugeben.

P. Brauer (Mosbach)

## IV. Grenzflächenforschung

### *a) Adsorption, Chromatographie*

Mulvany, P. K., H. D. Agar u. A.-Seattle-Washington, **Chromatographische Untersuchung der Zucker von Sulfitabwässern.** (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1255, 1951). (2 S.).

Chromatographisch in Stärkekolonnen mit l-Butanol-Wasser wurde der Zuckergehalt bei der Verarbeitung von 85% „Western hemlock" und 15% „White Fir" folgendermaßen auseinandergetrennt: 48% Mannose, 15% Glukose, 15% Xylose, 10% Galaktose, 6% Arabinose, weniger als 2% Fruktose und 4% unbestimmbarer Rest.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Nasini, A. G. und G. Saini-Turin, **Über den Akkommodationskoeffizienten und über den Verlauf der Adsorption von Gasen an Metallen.** (La Chimica e l'Industria **33**, 67, 1951). (3½ S.).

Es wird eine kritische Zusammenstellung der Literatur über Akkommodation von Gasen an Metallen gegeben, unter besonderer Würdigung der grundlegenden Arbeiten von J. K. Roberts (Proc. Royal Soc., London, A **129**, 146, 1930; A **135**, 192, 1932; A **142**, 518, 1933; Problems in Adsorption, Cambridge 1939), an durch starkes Erhitzen gereinigtem W-Draht. Eigene Versuche nach neuartiger, leichter zu handhabender Meßtechnik erlaubten auch die Verwendung komprimierbarer Gase. Da die Oberfläche der verwendeten Metallgewebe nur wenige Minuten rein erhalten werden kann, sind die Versuche zeitlich begrenzt. Die verwendete Apparatur arbeitet mit 100 mal größerer Oberfläche, ist viel kleiner und benützt das Manometer von Rostagni (Rend. Accad. Lincei **1**, 960, 1946) mit Glasfaden ohne metallische Oberflächen.

K. Steiner (Dachau)

### *b) Oberflächeneigenschaften*

Becherer, G.-Halle, **Zur Beurteilung von Gefügeänderungen aus der Reibungszahl.** (Naturwiss. **38**, 116, 1951). (1 S.).

Die aus dem Reibungswinkel ermittelten Reibungszahlen eignen sich zu solcher Beurteilung wegen ihrer Abhängigkeit von der Adsorption, wie durch Untersuchungen an Porzellan erläutert wird. Bei Grenzflächenreibung ergeben die Zahlen keine deutlichen Unterschiede der Oberflächenbeschaffenheit. Stärker grenzflächenaktive Wirkung ergibt ausgeglichene Reibungswerte. Bei Quarz wird aus kleinen Reibungswerten auf sein stärkeres Hervortreten in den Porzellanen geschlossen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schmid, G.-Stuttgart, **Zur Elektrochemie feinporiger Kapillarsysteme. II. Elektroosmose.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 229, 1951, (8½ S.).

Verf. geht von der Vorstellung einer im Vergleich zum Porenradius sehr dünnen elektrischen Doppelschicht an der Porenwand ab und nimmt die Gegenionen zur Wandladung als annähernd gleichmäßig über das Innere der Porenflüssigkeit verteilt an. Frühere Versuche von Manegold-Solf lassen sich so mit ihren Abweichungen von den Helmholtz-Smoluchowskischen Formeln verstehen.

G. Haase (Frankfurt/M.).

## V. Spezielle kolloide Systeme

### *b) Typische Eigenschaften*

Imelik, B.-Paris, **Untersuchungen über Feinstrukturänderungen in Silikagel mittels Röntgenstrahlstreuung bei kleinen Winkeln.** (Bull. Soc. Chim. France **12**, 1232, 1950). (2 S.).

Aus Messungen unter verschiedenen Zustandsbedingungen folgt, daß die Porenstruktur weitgehend elastisch ist. Bei Aufnahme und Abgabe von Flüssigkeiten (Wasser, Tetrachlorkohlenstoff) treten bemerkenswerte Änderungen in den Porendimensionen auf. Bei Adsorptionsuntersuchungen gefundene Besonderheiten scheinen hierdurch eine Aufklärung zu erfahren.

G. Haase (Frankfurt/M.).

## VI. Hochpolymere Stoffe

### *a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)*

Beall, G.-Storrs Conn. und L. Jörgensen-Säffle, Schweden, **Über den Mechanismus der hydrolytischen Öffnung der Bindungen der Grundmoleküle der Zellulose.** (Text. Res. J. **21**, 203, 1951) (12 S.).

Es wird eine Theorie des hydrolytischen Zelluloseabbaus entwickelt, welche unabhängig ist von der anfänglichen Häufigkeitsverteilung der Polymerisationsgrade und welche die Stelle, an der die Molekülspaltung erfolgt, als rein zufällig ansieht. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden spricht für die Richtigkeit letzterer Annahme, während die Annahme eines ursprünglich einheitlichen Polymerisationsgrades abgelehnt wird.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Glegg, R. E.-Montreal, **Die Oxydation der Zellulose durch Chromtrioxyd — Eine neue Methode zur Bestimmung der Zugänglichkeit (Reaktionsfähigkeit).** (Text. Res. J. **21**, 143, 1951) (6 S.).

Der Verbrauch an Molen $CrO_3$ je Glukoseeinheit erweist sich als ziemlich unabhängig von der Anfangsmenge $CrO_3$ sowie dem anfänglichen Gewichtsverhältnis $CrO_3$/Zellulose. Verwendet wird eine Auflösung von $CrO_3$ in Eisessig-Essigsäureanhydrid-Mischung und eine durch Flüssigkeitsverdrängung getrocknete Zellulose. Hochgequollene Zellulose (Richter u. Glidden, Ind. Eng. Chem. **32**, 480 u. 1122, 1940) verbraucht viel rascher und mehr $CrO_3$. Es besteht gute Korrelation mit der Thalloäthylat-Methode von Assaf, Haas u. Purves (J. Amer. Chem. Soc. **66**, 59 u. 66, 1944).

A. Sippel (Freiburg/Br.)

### *b) Uebrige Kohlenhydrate*

Kerr, R. W., F. C. Cleveland und W. J. Katzbeck-Argo, Illinois, **Die Molekelgröße des Amylopektins,** (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 111, 1951). (7 S.).

Durch Messung des osmotischen Druckes und unter Berücksichtigung der Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Viskosität, Alkalilabilität, Ferrozyanidzahl und Farbwerten der Dinitrosalyzylate von säurehydrolysierten und enzymhydrolysierten Mais-B-Fraktionen und Mais-Amylopektinunterfraktionen, ergibt sich der Polymerisationsgrad von Mais-Amylopektinazetat von 1400 bis 1500 und von Tapiocaamylopektin zu 13—1400. Die Gesamtstärke des Mais hat 1000, sie mag aus

einem Teil Amylose von 500 und drei Teilen Amylopektin mit 1500 zusammengesetzt sein. Eine Probe handelsüblichen Glykogens (Pol. Grad.=500) zeigte eine abnorm niedrige Viskosität und Alkalizahl. Maisgrenzdextrin zeigte ebenfalls eine geringe Alkalizahl, aber eine abnorm hohe Viskosität, ein Zeichen, daß eine ganz andere Molekelform als im Glykogen vorliegen muß. Hundeleberglykogen hatte einen Polymerisationsgrad von 5—6000 und außerordentlich niedrige Viskosität.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

### *d) Elastomere und Weichmacher*

Gee, G., J. Stern und L. R. G. Treloar-Welwyn Garden City, Herts (England), **Volumenänderungen beim Strecken von vulkanisiertem Naturkautschuk.** (Trans. Far. Soc. **46,** 1101 1950) (5 S.).

Dehnung von Naturkautschuk um mindestens 200% und mehr führt zu einer Volumenkontraktion, verbunden mit dem Einsetzen von Kristallisation. Geringere Dehnungen dagegen führen, solange das Material isotrop bleibt, zu einer Volumenexpansion. Dieser Effekt, der von Gee vorausgesagt wurde, konnte experimentell bestätigt werden. Er liegt in der Größenordnung $0{,}1^0/_{00}$ für Dehnungen um $100^0/_0$.

H. Corte (Mannheim)

### *e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher*

Parravano, G.-Princeton, N. J., **Die durch katalytische Zersetzung von Ameisensäure an Platinoberflächen aktivierte Polymerisation.** (J. Amer. Chem. Soc. **72,** 5546, 1950). (3 S.).

Es wurde gefunden, daß die Zersetzung von wäßrigen Ameisensäure- oder Natriumformiatlösungen an Platin-, Palladium-, Silber- oder Aktivkohlenoberflächen in Gegenwart von Sauerstoff die Polymerisation von Methakrylsäuremethylester aktiviert. Akrylnitril polymerisiert dagegen nicht, weil es die Platinoberfläche für die Ameisensäurezersetzung vergiftet. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist proportional zur Menge des verwendeten Platins und zur Konzentration der Ameisensäure und des Monomeren. Ferner ist der Durchschnittspolymerisationsgrad proportional zur Monomerenkonzentration, umgekehrt proportional zur Ameisensäurekonzentration und unabhängig von der verwendeten Platinmenge. Die Polymerisationskinetik wird erörtert. Nur eine sehr kleine Menge der zersetzten Ameisensäure startet die Radikalkettenpolymerisation des Monomeren. Der Sauerstoffeinfluß auf die Ameisensäurezersetzung und die Polymerisation wird diskutiert. Der Sauerstoff muß in einer optimalen Konzentration vorhanden sein, so daß die Polymerisation mit einer möglichst kurzen Induktionsperiode einsetzt.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

### *f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen*

Tonnelat, J., **Die theoretischen Grundlagen zur Erforschung makromolekularer Lösungen durch Lichtstreuung.** (J. Chim. Phys. **47,** 821, 1950) (19 S.).

Der Verf. stellt die grundlegenden Gleichungen der Lichtstreuung hochmolekularer Lösungen derart zusammen, daß man die Voraussetzungen der Theorie, den Gang der Überlegung und die für die praktischen Anwendungen wichtigen Formeln entnehmen kann. Zunächst wird die Lichtstreuung am Einzelteilchen diskutiert, insb. hinsichtlich der Auswirkung der Form und der Größe der Partikel. Anschließend wird die Streuung von Teilchen, deren Größe mit der Lichtwellenlänge vergleichbar ist, behandelt. Dann werden die Auswirkungen von Dichteschwankungen, des inneren Feldes und des Einflusses von Licht-Absorption besprochen. Die Arbeit enthält kein experimentelles Material, gibt aber einen Überblick über die Möglichkeiten, die die Lichtstreuungsmessungen beim jetzigen Stand der Theorien auf dem Gebiete der Proteine und Hochpolymeren eröffnet haben.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Pepper, K. W.-Teddington, England, **Sulfoniertes, vernetztes Polystyrol: ein monofunktionelles Kationenaustauscherharz.** (J. Applied Chem. **1,** 124, 1951). (8 S.).

Sulfonierte, mit Divinylbenzol vernetzte Polystyrole stellen verbesserte Kationenaustauscherharze dar. Sie besitzen nämlich nur eine Art von ionisierbaren Gruppen, die stark saure Sulfonsäuregruppe, lassen sich durch eine bestimmte Menge Divinylbenzol leicht in den gewünschten dreidimensionalen Zustand überführen und werden durch „Perlpolymerisation" sofort in der gebräuchlichen Form regelmäßiger Perlen dargestellt. Im einzelnen werden die Herstellung der Perlen und die Sulfonierung des vernetzten Mischpolymerisats mit konzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart von Silbersulfat bei 100° beschrieben. Nach einer von der Teilchengröße und vom Divinylbenzolgehalt abhängigen Sulfonierungsdauer erreicht die Austauschkapazität des Produkts einen Grenzwert, welcher der Bildung einer Monosulfonsäure entspricht. Das Austauscherharz ist ein hygroskopisches Gel, dessen Quellung und Schrumpfung in Wasser und in wässrigen Lösungen vom Vernetzungsgrad abhängen. Die Austauschereigenschaften des Harzes entsprechen denen eines monofunktionellen, stark sauren Materials. Der Einfluß des Vernetzungsgrades auf die relativen Affinitätskoeffizienten und Austauschgeschwindigkeiten von Natrium- und Wasserstoffionen wurden untersucht.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Gregor, H. P., J. I. Bregman, F. Gutoff, R. D. Broadley, D. E. Baldwin und C. G. Overberger-Brooklyn, **Untersuchungen an Ionenaustauscherharzen. Kapazität von Sulfonsäurekationen-Austauscherharzen.** (J. Coll. Sci. **6,** 20, 1951). (12 S.).

Die Herstellung einer Reihe sulfonierter Polystyrol-Divinylbenzol-Kationenaustauscherharze (Typ Dowex) wird beschrieben. Die Austauschkapazitäten sind für alle untersuchten anorganischen und organischen einwertigen Kationen gleich groß mit der möglichen Ausnahme für das Tetra-n-butylammoniumion. Die Kapazitäten für die zweiwertigen Kationen sind in jedem Falle etwas größer. Untersuchungen über Austauschgeschwindigkeiten wurden durchgeführt und die Diffusionskoeffizienten berechnet. Die Austauschgeschwindigkeit steht sowohl mit dem Ionenvolumen als auch mit dem Vernetzungsgrad der Harzstrukturen in Beziehung.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

## VIII. Faden- und Folienforschung

### *b) Faser- und Fadenzustand*

Wakeham, H. und N. Spicer-Princeton, N. J., **Feste und schwache Stellen in Baumwollfasern.** (Text. Res. J. **21,** 187, 1951). (8 S.).

Unter Zug stehende Baumwollfasern brechen bevorzugt an den Stellen der Verdrillung, für die eine besonders hohe Kristallinität angenommen wird, während Brüche zwischen diesen Stellen auf besondere Schäden oder dünne Partien zurückzuführen sind. Die Häufigkeit der Brüche an den bevorzugten Stellen wurde bei drei Baumwollsorten in Abhängigkeit von Feuchtigkeit und chemischen Vorbehandlungen untersucht (unter Heranziehung des Polarisationsmikroskops). Feuchtigkeit schwächt die weichen Partien zwischen den Verdrillungen, ebenso greift Säurehydrolyse zuerst dort an. Die Bevorzugung der Verdrillungsstellen für den Bruch beruht auf dort vorhandenen inneren Spannungen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Calvet, E.-Marseille und P. H. Hermans-Utrecht, **Kristallisationswärme von Zellulose.** (J. Polymer Sci. **6,** 33, 1951). (6 S.).

In einem Mikrokalorimeter wurden die Lösungswärmen von zwei Zellulosearten mit verschiedenem Kristallisationsgrad in Cupriäthylendiamin bestimmt. Die beiden Zellulosepräparate waren Rayon mit 40% und Linters mit 70% kristallinem Anteil. Aus der Differenz der Lösungswärmen wurde die Kristallisationswärme der Zellulose zu 4100 ± 200 cal/Mol erhalten, ein Wert, der 25% niedriger ist als die Kristallisationswärme von β-Glukose. Dieser Wert gestattet die kalorimetrische Bestimmung des Kristallisationsgrades unbekannter Zellulosepräparate, wenn der Kristallisationsgrad des Bezugspräparates bekannt ist. Einzelheiten der experimentellen Prozedur werden beschrieben.

H. Corte (Mannheim)

### *d) Textilveredlung und Färberei*

Jackson, D. L. C. und M. Lipson-Geelong, Austr., **Veredlung von Wolle durch Anwendung linear synthetischer Polyamide.** (Text. Res. J. **21,** 156, 1951) (8 S.).

Eine durch Tauchen in eine alkoholische Lösung von N-Methoxymethyl-Nylon mit diesem überzogene Wolle wird scheuerbeständiger als bei gleichartiger Anwendung von Nylon. Zur Aufhebung der Verfilzungsneigung ist es erforderlich, 3 Gew.-% des N-Methoxymethylnylon aufzubringen und mit 2 n HCl nachzubehandeln. Die günstigste Wirkung wird erzielt, wenn 20—24% der NH-Gruppen des Nylon mit Formaldehyd reagiert haben.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Richardson, R. W.-Bocking, Essex, **Selektive Diffusion in ionenaustauschende Harze. Eine neue Methode für die Reinigung von Baumwolldirektfarbstoffen.** (J. Chem. Soc. **1951,** 910) (4 S.).

Aus Baumwolldirektfarbstoffen können mit Hilfe Ionen austauschender Harze die verunreinigenden Salze entfernt werden. Durch Eluieren der Adsorbate erhält man im Fall der Sulfonsäureharze aschefreie Lösungen, die nur die Farbsäure und die betr. anorganische Säure enthalten. Im Fall schwach oder stark basischer Austauscher erhält man Eluate, aus denen nur die anorganische Säure entfernt ist. Der Trenneffekt beruht darauf, daß nur kleine Moleküle in die Poren der Harze eindringen können, dagegen nicht die großen Farbstoffmoleküle mit einem Durchmesser von beispielsweise 30 ÅE.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

## IX. Biologie und Physiologie

### *a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen*

Roeckl, B., **Nachweis eines Konzentrationshubs zwischen Palisadenzellen und Siebröhren.** (Planta **36,** 330, 1949). (21 S.).

Wegen ihres höheren osmotischen Wertes plasmolysieren chlorenchymatische Blattzellen im zugehörigen Siebröhrensaft (keine Reizplasmolyse als Fehlerquelle). Der Konzentrationssprung erfolgt aber als Hub auf mehreren Stufen, und solch ein Vorgang wird verständlich gemacht mit dem Abbau von Rohrzucker zu Monosacchariden während der Wanderung der Assimilate. [Leider sind die Untersuchungen nicht auf die Zuckerrübe ausgedehnt worden, bei welcher Näheres über Ab- und Aufbau der Zucker bekannt ist.] Die Befunde widerstreiten der Druckstrom-Hypothese Münchs; die Assimilate müssen gegen ein Konzentrationsgefälle in die Parenchymzellen geschafft werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Fischer, H.-Bonn, **Über protoplasmatische Veränderungen beim Altern von Pflanzenzellen.** (Protoplasma **39,** 661, 1951). (16 S.).

Das Sammelref. protoplasmatischer Beeinflussung beschäftigt sich mit Angaben über den osmotischen Wert, die Permeabilität, die Viskosität, die Resistenz gegen Abkühlen, Plasmolyse oder Erhitzen, die Erhöhung elektrischen Widerstandes, die Abnahme der Hydratation usw., ohne daß daraus ein einheitliches Verhalten abgeleitet werden könnte.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Frey-Wyssling, A. und R. Frey-Zürich, **Tunicin im Elektronenmikroskop.** (Protoplasma **39,** 656, 1951) (5 S.).

Wie pflanzliche Zellulose besteht die der Tunikaten aus Mikrofibrillen von etwa 250 Å Durchmesser, welche seitlich zu bandartigen Aggregaten verschmelzen können; diese Bänder gestatten eine dreidimensionale Orientierung des Zellulosegitters.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Stålfelt, M. G.-Stockholm, **Die Labilität der protoplasmatischen Viskosität.** (Physiol. Plant. **2,** 340, 1949).

Schwankungen der Viskosität in Blattzellen und Algen nehmen beim Verdunkeln ab, setzen beim Belichten aber erneut ein, werden auch durch Extrakte aus Laubstreu beeinflußt. Untersuchungen beim Zentrifugieren von Helodea-Blättern mit sehr verschiedenartigen derartigen Auszügen, in denen thermostabile Stoffe wirksam werden, ergeben verschieden gerichtete Viskositätsänderungen. Gedeutet werden die Ergebnisse mit der Annahme von auch stark verdünnt wirksamen Viskositätsregulatoren in zahlreichen Pflanzenteilen; Bezug genommen wird ferner auf Seifriz' Auffassung des Erregungsmechanismus.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kratky, O., M. Ratzenhofer und E. Schauenstein-Graz, **Beiträge zur Frage der Kollagendifferenzierung.** (Protoplasma **39,** 684, 1951) (5 S.).

In Übereinstimmung mit färberischem Verhalten werden röntgenographisch im Kleinwinkelgebiet und ultravioletts pektrographisch zwischen embryonalem und reifem Kollagen menschlicher Sehnen Unterschiede herausgearbeitet; bei präkollagenen Fibrillen kommen weniger zwischenmolekulare H-Brücken vor. — In einer Ergänzung durch Ratzenhofer wird der Begriff des Präkollagen gegen Maximows argyrophile Fibrillen und Retikulinfasern abgegrenzt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schmidt, W. J.-Gießen, **Polarisationsoptische Analyse der Schuppen des Knochenfisches Capros asper.** (Z. wiss. Mikr. **60,** 1, 1951). (15 S.).

Die Doppelbrechung der Schuppenstacheln ist positiv zu den Grenzen der Wachstumsschichtung und erhöht sich bei trüben Stacheln durch Stäbchenanisotropie infolge unverkalkter Längslücken. Die beim Entkalten erhaltenbleibende Doppelbrechung des organischen Materials wird wie bei Kollagen durch Phenol im Vorzeichen umgekehrt. Durch Auskochen in Glyzerin-KOH wird positive Formdoppelbrechung dargestellt, durch deren Aufheben mittels Aufhellen die negative Eigendoppelbrechung der Erdalkalien. Die Schuppenplatte zeigt, vor allem nach KOH-Auskochung, infolge Wechsels der Faserung in verschiedenen Lamellen der Basalschicht, konzentrische Ringe gegensätzlichen Vorzeichens der Doppelbrechung. Weitere Details befassen sich mit Parallelkanälchen in der verkalkten Grundmasse.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schmidt, W. J.-Gießen, **Über das polarisationsoptische Verhalten des Augenpigmentes von Sagitta setosa.** (Z. Naturforsch. **5b,** 447, 1950). (2 Seiten).

Einzelne Pigmentgranula ergeben zwischen gekreuzten Nicols statt einheitlicher Auslöschung das Polarisationskreuz; vielleicht liegt ein dem Phosphorin verwandter Körper vor (Untersuchung der noch nicht geprüften Fluoreszenz nach Pyridinzusatz angeregt).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schwarz, W. und H. Ruska-Berlin-Dahlem, **Über Faserstrukturen im Glaskörper und in der Linse des Säugetierauges.** (Optik **7,** 318, 1950). (1 S.).

Neben dem phasenkontrastmikroskopisch und im Dunkelfeld dargestellten Gerüstwerk wird an beschallten Schnitten des Glaskörpers elektronenmikroskopisch eine Ultrastruktur aus einem dichten Filzwerk von Fäden gefunden, deren Dicke bei 20 mμ liegt, während die Länge in makroskopische Dimensionen reicht. Zwischen Linsenzellen ist die Kittsubstanz nicht homogen, sondern enthält eine durch Phasenkontrast darstellbare faserige Komponente.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Brøndsted, H. V. und F. E. Carlsen-Kopenhagen, **Ein Rinden-Zellskelett in ausgebreiteten Epithelzellen von Schwammgemmulae.** (Expt. Cell Res. **2,** 90, 1951). (7 S.).

Elektronenmikroskopische Darstellung des fibrillaren Skeletts.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Lepke, E.-Gießen, **Über Kuppenfärbung, Ve erzungs- und Verseifungsbilder bei Helodea.** ( wiss. Mikr. **60,** 36, 1951). (9 S.).

Neben einem Vergleich mit $MnCl_2$ od $KMnO_4$, 1% Natriumoleat oder Toluidinblaufä bung einzeln oder nach allen möglichen Kon binationen dargestellten Figuren auf den Blat zellen befaßt sich die Mitt. mit deren zentri fugaler Verlagerbarkeit und mit der Mö lichkeit der Darstellung Liesegangscher Zone durch Unterbrechen der $KMnO_4$-Behandlung od Färbung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bahr, G.-Stockholm, **Die Rekonstitution vo Kollagenfibrillen nach elektronenmikroskopische Befunden.** (Expt. Cell Res. **1,** 603, 1950). (4 S.

Die aus Kollagengeweben nach Huzella un Nageotte in verd. Säuren rekonstituierten Fibri len zeigen Segmentierungen mit einer Haupt periode von 635 Å und grubige Vertiefungen welche Störungsmuster enthüllen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mommaerts, W. F. H. M.-Beirut/Libanon **Verursacht Adenosintriphosphat eine Kontraktion oder eine Disaggregation gelösten Actomyosins?** (Expt. Cell. Res. **2,** 133, 1951) (4 S.).

Durch ultrazentrifugenmikroskopische und viskosimetrische Untersuchungen wird die zweite Möglichkeit bestätigt. Bei Vorkommen des Adenosintriphosphats bleiben die Fließmerkmale des Actomyosin dieselben wie bei getrenntem Zusatz von Myosin und Actin.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Grossfeld, H. D.-New York, **Zellpermeabilität für Elektrolyte in der Gewebekultur.** (Expt Cell Res. **2,** 141 1951) (3 S.).

Beim Wechsel des Mediums am 2. oder 3. Tage werden die Kulturen in serumisotonische Lösungen der Na-Salze gebracht und Schrumpfung $(SO_4 > Br > Cl)$ bzw. Schwellung und Vakuolisation der Zellen $(I < SCN < OH)$ beobachtet; zur Darstellung von Details wird mit $^1/_{20000}$ Neutralrot gefärbt. Bei Kultur unter anaeroben Bedingungen wird gefunden, daß I- und SCN-Ionen sehr viel langsamer als aerob permeieren. Überhaupt wird im einzelnen gezeigt, wie die Elektrolytpermeabilität der Zellen mit ihrer Atmung verknüpft ist und als ein Teil des Zellmetabolismus betrachtet werden muß.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Diannelidis, Th.-Thessaloniki, **Zellphysiologische Beobachtungen an den Schließzellen von Stratiotes aloides.** (Protoplasma **39,** 441, 1951). (9 S.).

Die wegen Verlust der Verschließfähigkeit bemerkenswerten Zellen mit unvollkommen ausgebildeten Plastiden ergeben konvexe Plasmolyseform normal geschlossener Spalte, aber runde Kernformen der offenen Spalte, hohe Harnstoffpermeabilität der Schließzellen, aber keinen Unterschied dieser gegen andere Oberhautzellen in der $KNO_3$-Permeabilität. Schließzellen unterscheiden sich durch bedeutend höheren, wenn auch stark schwankenden osmotischen Wert, gleichen aber den übrigen Oberhautzellen in diffuser Neutralrotspeicherung und manchmal tropfiger Entmischung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hartmann, J. Fr.-Minneapolis, **Elektronenmikroskopie der Myelinscheide auf Schnitten des Spinalstranges.** (Expt. Cell Res. **2**, 126, 1951). (7 Seiten).

Konzentrisch angeordnete, dichtere oder dünnere Lagen von 120 bzw. 61 Å Dicke, 540—1150 Å lang und 900 — 1700 Å breit, dachziegelig geschichtet in konzentrischer wie in Längsrichtung. Offene Stellen gedeutet als Artefakt durch das Einbetten mehr als durch Fixieren.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Stöger, E. M.-Wien, **Zur Permeabilität der Schließzellen.** (Protoplasma **39**, 588, 1951) (9 S.).

Der Permeabilitätsgrad der Tradescantia-Schließzellen hängt von Belichtung und Feuchtigkeit der Umgebung ab; er ist am höchsten bei photo- und hydroaktiver Öffnungstendenz, vermindert bei gegensinnigem Verlauf der beiden Einflüsse. Im einzelnen nimmt die Permeabilität in der Reihe: Acetamid > Harnstoff, Urotropin, Sulfoharnstoff, Methylharnstoff > Glyzerin ab.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Germ, H.-Wien, **Ein Fall spontaner Plasmadystrophe.** (Protoplasma **39**, 483, 1951). (10 S.).

Ohne plasmolytische, Licht- und andere Reize tritt die Ballung oft gequollenen, anfangs kurz kontrahierten Plasmas in gelben Oberhautzellen der Innenseite der Kronröhre von Buddleia auf; beim Altern entstehen Entmischungen in Zellsaft und Protoplasma, bei Plasmolyse wird hohe Adhäsion an der Wand gefunden, durch Überführung in dest. oder Leitungswasser kann die Ballung aufgelöst werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Stiegler, A.-Wien, **Vitalfärbung an Pflanzenzellen mit Cresylechtviolett.** (Protoplasma **39**, 493, 1951). (14 S.).

Wände aus reiner Zellulose färben oberhalb des Entladungspunktes elektroadsorptiv rosa, solche aus Lignin violettblau oder um $p_H$ 2 gegen $CaCl_2$-Waschung ionenresistent stahlblau (unterschiedlich im einzelnen bes. Haare und ihre Basalzellen); totes Protoplasma wird trüb dunkelviolett, bei niedrigem $p_H$ trüb blau, speicherstoffenthaltender Zellsaft diffus rein blau, bei Absterben der Zellen in trübes Violett umschlagend, Zellsaft der Hydropoten von Hydrocharis satt violett.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Lindner, E.-Wien, **Zellphysiologische Resistenzuntersuchungen an Ruderal-, Wiesen- und Kulturpflanzen.** (Protoplasma **39**, 507, 1951). (28 Seiten).

Die vielseitigen Versuche über die Höhe des osmotischen Wertes und die Plasmolyseempfindlichkeit und damit Resistenz bei Anwendung von Nitraten und Chloriden des K und Ca und von Zuckerlösungen beweisen, daß mit der $NO_3$'-Speicherung im allgemeinen eine erhöhte $NO_3$'-Resistenz und -Permeabilität einhergehen. Dabei sind die $NO_3$-Pflanzen gegenüber $NO_3$' bedeutend resistenter als gegen Cl', wobei äquilibrierte Mischungen aus K und Ca die Cl'-Resistenz erhöhen. Die $NO_3$'-armen Wiesen- und Kulturpflanzen sind für $NO_3$' empfindlicher als für Cl', Salze mit K werden schlechter, Mischungen aus $K^+$ und $Ca^{++}$ besser und $Ca^{++}$ am besten vertragen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Seemann, F.-Wien, **Der Einfluß der Wärme und UV-Strahlung auf die Wasserpermeabilität des Protoplasmas.** (Protoplasma **39**, 535, 1951). (32 S.).

Die Wasserpermeabilität wird durch Bestrahlung und besonders durch Erwärmen auf 36—42° erhöht. Erstere Wirkung klingt nach dem Eingriff in 20—24 Stunden ab, letztere mit dem Einfluß. Die Strahlenwirkung auf das Plasma wächst, soweit ertragen, mit der Dosis und wird durch die Kutikula der Oberhaut abgeschwächt. Der Temperaturquotient $Q_{10}$ der Wasserpermeabilität wird (zum Unterschied weit höherer Werte durch de Haan 1933) zu 1,3—1,6 (im Mittel: 1,53) gefunden (für Harnstoffpermeabilität nach vorläufigen Messungen: über 2,25).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kenda, Gr.-Graz, **Anthozyanstaub in der Antherenepidermis von Papaver rhoeas.** (Phyton **2**, 288, 1950). (3 S.).

Die in den Oberhautzellen der Staubbeutel natürlich vorkommenden, durch Anthozyan dunkelviolett gefärbten Tröpfchen entstehen durch Koazervation, also tropfige Entmischung, des Zellsaftes ohne Eingriffe von außen wie sonst bei vitaler Neutralrotfärbung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Pischinger, A.-Graz, **Über die Struktur des Zellkernes.** (Protoplasma **39**, 567, 1951). (21 S.).

Chromatingerüst und Membran der Kerne werden als Artefakt angesprochen, während als einzige vitale Strukturen basophile Chromatinkörner, vergleichbar den Karyosomen K. v. Tellyesniczkys, anzusehen sind, die als Regulatoren für das elektrische Zellpotential betrachtet werden und in primär vorhandene und sekundär zur Begegnung außergewöhnlicher Belastungen der Zelle gebildeter eingeteilt werden. Die Chromosomen mögen als kettenförmige Molekelkomplexe die Teilung überdauern, sind also als mikroskopisch auflösbare Strukturen nicht zu erwarten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bejdl, W.-Wien, **Der Einfluß von Ultraschallwellen auf die Entwicklung von Froscheiern und auf die Zellteilung der Eier des Pferdespulwurms mit besonderer Berücksichtigung der Grenzflächenspannungen.** (Protoplasma **39**, 597, 1951). (22 S.).

Die Untersuchung mittels piezoelektrischer Quarzschwingungen (870 kHz bei 4 W/cm²) sucht die Wirkung (reversible und irreversible Entmischungen und Granulationen) auf Veränderungen an biologischen Grenzflächen zurückzuführen, d. h. auf jene ideale, nicht unbedingt als Membran darstellbare Anordnung von Leptonen, deren Eigenschaften die Spannungsdifferenzen zweier angrenzender Phasen nicht zum Ausgleich kommen lassen; die Durchlässigkeit dieser Grenzflächen hängt von der Ionenkonzentration beider Phasen ab, und das Diffusionspotential wechselt ständig mit den Umsetzungen und der $C_H$. Die thermischen, elektrischen, mechanischen und oxydativen Wirkungen der Schallwellen richten sich auf die den Atomkern umkreisenden Elektronen, machen so elektrische Kräfte frei, welche zur Aufladung von Molekeln führen und die Reaktionsgeschwindigkeit steigern. Wegen weiterer Details sei ausdrücklich auf die Arbeit selbst verwiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Boerner-Patzelt, D.-Wien, **Über ursächliche Faktoren der polychromen Fluoreszenz von Geweben und Gewebestrukturen nach Fluorochromierung mit nur einem Fluorochrom.** (Protoplasma **39,** 639, 1951). (17 S.).

Akridinorange- und Pyroninfärbungen mit Phosphatpuffern an Aktomyosinfilmen, Hühnereiweiß, Häutchen von Allium und Lymphe vom Frosch ergeben infolge der von der Konzentration und der $C_H$ der Farblösung abhängigen Wellenlänge des emittierten Lichtes Unterschiede, welche auch bei Färben unter dem IEP auf die dabei geringere Konzentration zurückgeführt werden; die Färbung geringerer Konzentration kann durch Hydratation der Eiweißsubstrate, die höherer durch Dehydratation (und erhöhte Permeabilität) begünstigt werden. (Bestätigung der Versuche mit hitzekoaguliertem Hühnereiweiß, Vergleich mit Behandlung der Substrate mit 70 und 100% Alkohol.) Je nach der Konzentration ändert sich mit dem physiko-chemischen Zustand des Farbstoffes (1 voll oder 2 teilweise dissoziiert, 3 vorwiegend molekular gelöst, 4 teilweise assoziiert, 5 polymerisiert, 6 fest) die Fluoreszenzfarbe (bei Akridinorange: 1 grau- oder 2 rein grünlich, 3 grüngelb, 4 orange, 5 rostrot, 6 rostrot) und wächst die Festigkeit der Bindung bis zu salzartiger Koppelung. (Struggers Konzentrationseffekt wird also ebenso wie Höflers Annahme der festeren Bindung der Grünfluoreszenz bestätigt.) Indem sich einheitliche Eiweiße wie zusammengesetzte verhalten, kann man aus Fluorochromierungsbildern kombinierter Eiweißsubstrate nicht sicher auf die Komponente schließen. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Härtel, O., Gr. Kenda und Fr. Weber-Graz, **Myelin-Figuren aus Drüsenhaaren von Verbascum Blattaria.** (Protoplasma **39,** 619, 1951). (10 S.).

Die unter der Kutikula sich ansammelnde, doppelbrechende Substanz bildet bei Wasserzutritt Myelinfiguren und wird wegen ihrer Reaktionen als Azetalphosphatid oder Feulgens Plasmal angesehen. Nach einer weiteren Mitt. ders. Verff. (ebendort **39,** 620, 1951; ebenfalls 10 S.) findet sie sich auch im Mittelteil der Kelchblätter. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Höfler, K.-Wien, **Neue Tatsachen über Wasserpermeabilität.** (Protoplasma **39,** 677, 1951). (7 S.).

Das Sammelref. über einschlägige Untersuchungen seit 1930 befaßt sich mit dem einen Haupt- und 4 Nebentypen für die Aufnahme von Lösungen, die zu einem Schema vereinigt werden, bei welchem der amidophile Poren- und amidophobe Lösungs-, der Ultrafilter- und Zuckertyp kreuzweise einander gegenüberstehen. Folgerungen daraus betreffen Deutungen der plasmatischen Struktur, bei welcher Seifriz und Frey-Wyssling gefolgt wird, ohne des letzteren „Haftpunkte" wie dieser zu würdigen. H. H. Pfeiffer (Bremen)

### *b) Medizin, Chemie (einschließlich Hygiene)*

Hansen, A. und P. Holm-Kopenhagen, **Eine Verbindung des Maul- und Klauenseuche-Virus mit Serumalbumin und Protamin.** (Saertryk af Dansk Tidsskrift for Farmaci **25,** 72, 1951).

In wäßriger Lösung wird die Stabilität des M. K. S.-Virus durch Zusatz von Rinderserumalbumin gegenüber physikalischen und chemischen Einflüssen erhöht. In Gegenwart von Albumi Protamin (Klupeinsulfat) bildet das Virus ein bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen unlös chen Symplex, ohne an Infektiosität einzubüße Diese schwindet aber nach U. V.-Bestrahlu ohne Beeinträchtigung des Antigenvermöge Nach Zusatz von $Al(OH)_3$-Gel zu der bestral ten Virus-Albumin-Protaminverbindung erhält m eine hochwertige Vakzine, von der 1 ccm (5 m Virusmaterial) eine befriedigende Immunität gege M. K. S. bei Rindern ergeben. H. E. Schultze (Marburg/L.)

Bergstermann, H.-München, **50 Jahre Li poidtheorie von Overton und Meyer. Die biochi mische und pharmakologische Bedeutung von Di persionskräften als Stabilisatoren für durch Co lombsche Kräfte vermittelte intermolekulare Bi dungen.** (Naturwiss. **38,** 128, 1951) (5 S.).

Da sich die Regel Richardsons von de bei jeder substituierten $CH_2$-Gruppe in bestimmt Weise zunehmenden pharmakologischen und bi chemischen Wirkung weder mittels der Lipoid noch der Adsorptionstheorie deuten läßt, wird ein Erklärung mittels einer stabilisierenden Wi kung der hydrophoben Gruppen a) durc Einschränkung oder Ausschaltung des spalten wirkenden Wassers, b) durch Bindung mit hydr phoben Gruppen des reagierenden Partners ve sucht („Stabilisationstheorie" der Li poide). Die Beispiele betreffen die Narkose un die Wechselwirkung anionischer und kationische Detergentes mit Eiweißmolekeln (Ausfällung nu im interisoelektrischen Bereich). H. H. Pfeiffer (Bremen)

## X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Honn, F. J., I. I. Bezman und B. F. Dau bert, **Autoxydation trocknender an poröse Stoff adsorbierter Öle.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. 28 129, 1951). (4 S.).

Sojaöl wird in n-Pentan gelöst und an Silikage adsorbiert. In besonderer Apparatur wird das Lö sungsmittel verdampft und das mit Öl überzogen Silikagel einem Sauerstoffstrom bei 743 mm H ausgesetzt. Die Menge des absorbierten Sauerstoff ist eine Funktion des Öl-Feststoff-Verhältnisses Aus isotemporalen Kurven ist ersichtlich, daß de prozentual absorbierte Sauerstoff bis zu einem Maximum, dem kritischen Öl/Silikagelverhältnis ansteigt und dann wieder absinkt. Erläutert wird diese Erscheinung dadurch, daß bei kleinen Öl mengen die Oberfläche des Silikagels nicht voll ständig bedeckt ist, beim Maximum dagegen ein monomolekulare Filmbildung stattfindet. Bei er höhter Ölmenge ist der Sauerstoff nicht mehr in der Lage, durch mehrere Molekülschichten vor zudringen. Für verschiedene Silikagel-Präparate wurde die Oberfläche berechnet. Fehlerquellen der Versuchsanordnung und die Reproduzierbar keit werden erörtert. B. Roßmann (Wiesbaden)

## XI. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Hénin, S. und O. Robichet-Versailles. **Beobachtungen über den Bodenfrost und seine landwirtschaftlichen Folgen.** (Ann. Agronomiques 1 732, 1950) (13 S.).

Verff. untersuchen an einer an organischer Substanz reichen Gartenerde die Vorgänge der Eisbildung, der Verteilung der Eiskristalle, das Wiederauftauen in den obersten Bodenschichten und die Bewegungen, die der Boden dabei durchmacht. Innerhalb der gefrorenen Bodenzone findet sich das Eis in kleinen Kriställchen, vornehmlich in den Höhlungen nahe der Oberfläche. In der Nähe der Gefrierpunktsisotherme des Bodenwassers jedoch findet sich das Eis in einer Schicht 1—2 cm langer Kristalle. Dabei bildet sich das Eis im dichten Boden als Lamellen, im grobkörnigen Boden als Nadeln. Die vertikalen Bodenbewegungen studieren Verff. an in den Boden gesetzten Holz- und Eisenstäben über 28 Wochen hinweg. Die Beobachtungen, die im Einzelnen in Kürze nicht wiedergegeben werden können, bilden die Grundlage der Beurteilung der Wurzelzerreißungen von Weizen durch den Bodenfrost.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

## XII. Gerberei (einschließlich Kunstleder)

Jakobson, K. H. u. R. M. Lollar, **Der Einfluß chemischer Veränderungen von Kollagen auf seine Naßfestigkeit.** (J. Amer. Leath. Chem. Assoc. **46**, 7, 1951) (rd. 12 S.).

Es werden Kraft-Dehnungs-Diagramme von Känguruh-Schwanz-Sehnen in Wasser aufgenommen und der Einfluß verschiedener Vorbehandlungen (Gerbungen) des Kollagens auf diese Messungen untersucht. Weiterhin werden die Schrumpfungstemperaturen der behandelten Sehnen gemessen. — Eine Verbesserung der Festigkeit (ausgedrückt durch die Bruchlänge in km) tritt nur bei einer Chromgerbung, der Behandlung mit Hgazetat und in besonders starkem Maße bei 2, 4, 2', 4'-Tetra-oxy-triphenyl-methan (von 24,7 auf 33 km) ein, alle anderen Behandlungen vermindern die Festigkeit in zunehmendem Maße (Mimosa, Hexamethylendiisocyanat, Dinitrofluorbenzol, Quebracho, Formaldehyd + Sulfochlorid, Formaldehyd). Zwischen der mechanischen Festigkeit und der hydrothermischen Stabilität (ausgedrückt durch die Schrumpfungstemperatur) besteht keine Beziehung. Die mit Tetraoxytriphenylmethan behandelte Sehne hat eine Schrumpfungstemperatur von 72° bei 33 km Bruchlänge, die mit Formaldehyd gegerbte eine solche von 80° bei nur 12,2 km Bruchlänge. — An Hand der Ergebnisse wird die Frage der Brückenbildung zwischen den Polypeptidketten diskutiert, aber nicht geklärt, und festgestellt, daß eine evtl. mögliche Brückenbildung einen wesentlich geringeren Einfluß auf die Festigkeit von Kollagen habe als etwa auf die von Kautschuk oder anderen Makromolekülen.

H. Grunewald (Stuttgart)

## XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Kohlschütter, H. W. - Darmstadt, **Vernetzung und Verkittung mit Siliziumverbindungen.** (Glastechn. Ber. **24**, 29, 1951). (6¾ S.).

Verf. gibt für einige siliziumhaltige Stoffsysteme eine Übersicht über Beziehungen, die dadurch bei allen sonstigen Verschiedenheiten erkennbar sind, daß sich dreidimensionale Atomverbände in ihnen ausbilden. Bezüglich einer ausführlichen Beschreibung der in der Arbeit erwähnten siliko-organischen Gele und der Hydrolyse von Trikalziumsilikat weist der Verf. auf nachfolgende Veröffentl. in chemischen Fachzeitschriften hin.

G. Haase (Frankfurt/Main)

## XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Raub, E. und W. Plate - Schwäbisch-Gmünd, **Der Nachweis von Reaktionen in gepreßten binären Metallpulvergemischen beim Sintern durch Messung der linearen thermischen Ausdehnung.** (Z. Metallkunde **42**, 76, 1951). (6½ S.).

Anhand der Ausdehnungsmessungen an Preßlingen aus Cu-Zn-, Fe-Sn-, Th-Bi-, Th-Sb-, Al-Ti-, Cu-Mg-, Fe-Zn-, Co-Sn-, Co-Zn-, Co-Pb-, Co-Cd-, Fe-Cd-, Fe-Pb- und verschiedenen nickelhaltigen Mischpulvern wurde der Einfluß der Reaktionen in binären Metallpulvergemischen beim Sintern auf den Verlauf der Längenänderung von Preßlingen untersucht. Reaktionen unter Bildung von intermediären Kristallarten verlaufen teilweise schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen unter sprunghafter Zunahme der Ausdehnung. Der Kristallisationsdruck bei der Bildung der Legierungen ist z. T. so groß, daß die kompakten Pulverpreßlinge zu Pulver zerfallen. Aus dem Verlauf der Ausdehnungskurven lassen sich Reaktionen zwischen den Metallen erkennen, und man erhält auf diese Weise bei manchen sonst schwer zugänglichen Systemen einen ersten rein qualitativen Überblick über das Zustandsdiagramm.

Ausdehnungsmessungen an Preßlingen aus binären Metallpulvergemischen von Metallen zweiter Art mit den Eisenmetallen, Kupfer, Mangan und den hochschmelzenden Metallen der 4. und 6. Gruppe des periodischen Systems zeigen die Brauchbarkeit der Messung der Längenänderung von Pulvergemischen beim Sintern für die Untersuchung der Vorgänge zwischen Metallpulvern. Bei Proben zahlreicher bisher nicht untersuchter Systeme wird qualitativ das Vorhandensein intermediärer Phasen nachgewiesen.

F. Peters (Hagen)

Dawihl, W. und K. Schröter, **Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Sinterung von Hartmetallegierungen.** (Z. Metallkunde **41**, 231, 1950), (3 Seiten).

Die sinterungsfördernde Wirkung von Kobalt auf Wolframkarbid beruht auf seiner Lösungsfähigkeit im festen und flüssigen Zustand. Zwischen dem Sinterungsverlauf oberhalb und unterhalb der Temperatur des aufschmelzenden Eutektikums bestehen keine grundsätzlichen Unterschiede.

F. Peters (Hagen)

Röhm, F. und A. Kochendörfer, **Neue Ergebnisse über die Verfestigung bei der plastischen Verformung von Kristallen.** (Z. Metallkunde 41, 265, 1950). (7½ S.).

Durch Untersuchung der Schubverformung langer Kristalle (50 mm) mit einer auf dem Polanyischen Prinzip beruhenden Apparatur wird versucht, die verschiedenen möglichen Ursachen der Verformung zu klären. Asterismusmessungen zeigen, daß im Gegensatz zu zugverformten und kurzen schubverformten Kristallen dabei bis zu Abgleitungen von 25% keine mikroskopischen Spannungen auftreten. Die Verformungskurve ist bei langen Kristallen eine Gerade. Die kritische Schubspannung und die Verfestigung sind kleiner als bei anderen Verformungsarten. Die Verfestigung in allen latenten Gleitsystemen ist kleiner als in dem ursprünglich betätigten System und hängt nur von der Lage der Gleitsysteme zum betätigten System ab. Verff. sehen die Verfesti-

gung bei den langen, schubverformten Kristallen als eine reine Gleitverfestigung an, die nach Kochendörfer auf der Wechselwirkung neu entstehender mit den gebundenen Versetzungen beruht, und die zusätzliche Verfestigung bei Zugverformung wird einer Wechselwirkung der wandernden Versetzungen mit den durch Asterismus nachgewiesenen inneren Spannungen nach Mott und Nabarro zugeschrieben.

F. Peters (Hagen)

## XVI. Technische Öle, Schmiermittel, Brennstoffe

Halder, R.-Memmingen, **Ölprüfmaschinen im Vergleich zum praktischen Betrieb.** (Erdöl und Kohle, **4**, 180, 1951). (5¾ S.).

Bekanntlich stehen die Ergebnisse, die bei der Untersuchung der verschiedensten Schmiermittel mit Ölprüfmaschinen erhalten werden, mit den Erfahrungen der betrieblichen Praxis nicht immer im Einklang. Man ist geneigt, diese Diskrepanz dem jeweilig benutzten Prüfgerät zuzuschreiben. Verf. geht deshalb zunächst auf die grundsätzlichen Verschiedenheiten der Prüfungsbedingungen ein: Im praktischen Betrieb wird die Vollschmierung gefordert bzw. erstrebt, während bei den Ölprüfmaschinen das Gebiet der Grenzschmierung oder das der Teilschmierung vorherrscht. Diesen Forderungen entspricht z. B. die Wahl der Formen der zu schmierenden Maschinenteile: Während in der Praxis solche angewandt werden, die die hydrodynamische Schmierung fördern, werden im anderen Falle genau gegenteilige Formen für die Prüfelemente benutzt, um der Grenzschmierung nahe zu kommen. Die Größe der Reibungszahl bietet beim Wechsel von Voll- zur Grenzschmierung keinen Anhalt für die Beurteilung des praktischen Verschleißverhaltens eines Öles. An Hand von Beispielen aus Praxis und Versuch entwickelt Verf. ein graphisches Verfahren, das gestattet, einen Zusammenhang zwischen den Ergebnissen vergleichsweise angewandter Prüfgeräte und der praktischen Lager- und Kolbenring-Beanspruchung erkennen zu lassen. (5 Abbildungen).

R. Walter (Buer)

## XVII. Laboratoriumsverfahren

### *a) Methoden und Geräte*

Swann, M. M. u. J. M. Mitchison-Cambridge, **Verfeinerungen in der Polarisationsmikroskopie.** (J. exper. Biol. **27**, 226, 1950). (12 S.).

Messende Versuche zum Auffinden geringster Werte von Phasenunterschieden führen zu bestimmten Empfehlungen der polarisierenden Apparatur, herabgesetzter Kondensor- und Objektivaperturen und Blenden, Glimmerkompensatoren und heller Lichtquellen; so werden Bestimmungen der Phasendifferenz bis herunter zu 0,28 Å oder $^1/_{20000}$ einer Wellenlänge möglich, mit einer photographischen Methode (Densitometer) auch an biologischen Objekten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kratky, O., G. Porod und L. Kahovec, Graz, **Einige Neuerungen in der Technik und Auswertung von Röntgen-Kleinwinkelmessungen.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 53 1951). (6 S.).

Eine Spaltblende aus einem Zylinder und einer spitzwinkligen Schneide ermöglicht ein einseitig weitgehend streuungsfreies Diagramm. Störende chemische Einwirkungen von Röntgenstrahlen können bei Benutzung zweckmäßiger Strömungsapparate vermieden werden. Die aus dem endlichen Querschnitt des Primärstrahls resultierende verschmierte Streukurve wird zur besseren Interpretation auf die unverschmierte zurückgeführt (entschmiert). Die Teilchengrößenermittlung aus dem Verhältnis der Absolutintensität der Kleinwinkelstreuung zur Intensität des Primärstrahles wird am Beispiel eines Goldsoldiagrammes ausgeführt.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Kuss, E.-Clausthal, **Ein neues Kapillarviskosimeter für hohe Drucke.** (Naturwiss. **38**, 102, 1951). (1 S.).

Für die Kapillarmethode wird ein Meßverfahren mit einer eigens konstruierten Apparatur aus Glaseinsatz, der in das Druckrohr auswechselbar eingesetzt wird, beschrieben. Die Methode ist unabhängig von der Kompressibilität der Versuchssubstanzen. Mit einem vorgesehenen Satz von Einsätzen sind Messungen von kleinster bis extrem hoher Viskosität bei guter Reproduzierbarkeit durchführbar. Ergebnisse werden mitgeteilt an Methan und in Aussicht gestellt zur Prüfung der Theorie von D. Enskog (1922).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

### *b) Analyse*

Schaefer, H.-Frankfurt a. M./Höchst, **Zur Bestimmung des Penicillin-Gehalts nach der Diffusionsmethode.** (Z. Naturforsch. **6b**, 34, 1951). (5 Seiten).

Das mitgeteilte Verfahren beruht auf der rechnerischen Auswertung von zwei Gleichungen über die Diffusion der Lösungen unbekannten Gehalts und hat auch zu einer Vereinfachung des neuen Schnelltests H. Knölls mit Bac. lacticola geführt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

## XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Dahlstrom, D. A.-Evanston, **Hochleistungsklassifikation und Entschlammung mit dem Fliehkraftabscheider für flüssig-feste Phasen.** (Mining Engineering **190**, 153, 1951). (13 S.).

Verf. bringt Einzelheiten über die erfolgreiche Anwendung des Fliehkraftabscheiders bei der Entfernung von Schluff und Tonteilchen mit Korngrößen unterhalb 200 Maschen aus wäßrigen Kohleschlämmen mit einem Wirkungsgrad von 90—95%. Vgl. hierüber auch die früheren Ausführungen des Verf. (Mining Transact. **184**, 331, 1949, Ref. Kolloid-Z. 118/72).

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

# Technische Fortschrittsberichte

**Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen**

Herausgegeben von Prof. Dr. **B. Rassow** (Leipzig)

Bd. 1: **Keramik.** Von Dipl.-Ing. E. P. Bauer †. XII, 143 S., 31 Abb. (1923) DM 3,60 / geb. DM 4,70 (Vergriffen).

Bd. 2: **Die technische Chloralkali-Elektrolyse.** Von Prof. Dr. J. Billiter - Wien. VIII, 80 S., 20 Abb. (1924). DM 2,25 / geb. DM 3,30 (Vergriffen).

Bd. 3: **Textilindustrie.** Von Prof. Dr. P. Krais - Dresden †. VIII, 156 S. (1924). DM 4,- / geb. DM 5,-.

Bd. 4: **Allgemeine technische Mikrobiologie.** Von Prof. Dr. Alex. Janke - Wien. Teil I: Die Mikroorganismen. XII, 342 S., 16 Abb. (1924). DM 10,80 / geb. DM 12,- (Vergriffen).

Bd. 5: **Stickstoffindustrie.** Von Dr.-Ing. B. Waeser - Berlin. VIII, 128 S. (1924). DM 3,60 / geb. DM 4,70.

Bd. 6: **Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners.** Von Dr. F. Loewe - Jena. 5. Aufl. XVI, 323 S., 125 Abb. u. 4 Taf. (1949). DM 10,50 / geb. DM 12,50.

Bd. 7: **Mineralöle.** Von Dr. E. Eichwald - Hamburg. VIII, 151 S., 9 Abb. (1925). DM 5,40 / geb. DM 6,50 (Vergriffen).

Bd. 8: **Industrie der Fette und Seifen.** Von Dr. O. Steiner. VIII, 83 S. (1925). DM 3,60 / geb. DM 3,70 (Vergriffen).

Bd. 9: **Bleiweiß und andere Bleifarben.** Von Dr. E. Zimmer - Freiweinheim †. VIII. 126 S. (1926). DM 5,40 / geb. DM 6,50.

Bd. 10: **Die photographisch-chemische Industrie.** Von Dr.-Ing. F. Wentzel - New York. XVI, 363 S., 43 Abb. (1926). DM 15,- / geb. DM 16,50.

Bd. 11: **Braunkohle und ihre chemische Verwertung.** Von Prof. Dr. A. Fürth †. VIII, 135 S., 8 Abb. (1926). DM 6,30 / geb. DM 7,40 (Vergriffen). (Neuauflage in Vorbereitung).

Bd. 12: **Schwefelsäure, Sulfat, Salzsäure.** Von Dr.-Ing. B. Waeser - Berlin. VIII, 128 S., 24 Abb. (1927). DM 6,30 / geb. DM 7,40 (Vergriffen).

Bd. 13: **Fortschritte in der Kautschuk-Technologie.** Von Dr. F. Kirchhof - Harburg. XII, 201 S., 66 Abb. (1927). DM 9,- / geb. DM 10,50 (Vergriffen).

Bd. 14: **Die neueren Milchindustrien.** Von Dr. L. Eberlein - Leipzig. 2. Aufl. VIII, 152 S., 35 Abb. (1936). DM 5,50 / geb. DM 6,50 (Vergriffen).

Bd. 15: **Industrie der Holzdestillationsprodukte.** Von Dr. G. Bugge - Konstanz. 2. Aufl. VIII, 206 S., 31 Abb. (1927). DM 13,50 / geb. DM 14,85 (Vergriffen).

Bd. 16: **Schieß- und Sprengstoffe.** Von Dr. Ph. Naoum †. XII, 199 S., 12. Abb. (1927). DM 11,25 / geb. DM 12,60 (Vergriffen).

Bd. 17: **Fortschritte in der Kali-Industrie.** Von Dr. C. Hermann - Berlin. VIII, 117 S., 31 Abb. (1927). DM 6,- / geb. DM 7,20.

Bd. 18: **Das Wasserdichtmachen von Textilien.** Von Pearson - Krais. VIII, 74 S., 20 Abb. (1928). DM 5,40 / geb. DM 6,50 (Vergriffen).

Bd. 19: **Die natürlichen und künstlichen Asphalte und Peche.** Von E. J. Fischer †. X, 114 S. (1928). DM 7,20 / geb. DM 8,50 (Vergriffen).

Bd. 20: **Anorganische und organische Entfärbungsmittel.** Von Dr. L. Singer - Wien. XII, 251 S. (1929). DM 18,- / geb. DM 19,50 (Vergriffen).

Bd. 21: **Kokereiwesen.** Von Prof. Dr. H. Hock - Clausthal. VIII, 172 S., 32 Abb. (1930). DM 12,60 / geb. DM 14,- (Vergriffen).

Bd. 22: **Katalytische Reaktionen in der organisch-chemischen Industrie.** Von Dr.-Ing. H. Brückner - Mühlheim-Ruhr. (I. Teil). VIII, 168 S., 9 Abb. (1930). DM 13,- / geb. DM 14,40 (Vergriffen).

Bd. 23: **Schmiermittel.** Von Dipl.-Ing. C. Walther - Hamburg. X, 144 S., 14 Abb. (1930). DM 10,- / geb. DM 11,25 (Vergriffen).

Bd. 24: **Glas.** Von Dr. F. H. Zschacke - Berlin. XIV, 208 S., 23 Abb. (1930). DM 10,80 / geb. DM 12,-.

Bd. 25: **Zement.** Von Dipl.-Ing. F. Wecke † u. W. A. Kaminsky-Nienburg/S., 3. Aufl. XII, 230 S., 93 Abb. (1950) DM 12,— / geb. DM 13,—

Bd. 26: **Alkalien und Erdalkalien.** Von Dr.-Ing. B. Waeser - Berlin. VIII, 196 S. (1931) DM 12,- / geb DM 13,50.

---

**VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, DARMSTADT**

## *Technische Fortschritte*

Bd. 27: **Hydrierung der Kohlen, Teere und Mineralöle.** Von Prof. Dr.-Ing. E. Galle †. VIII, 111 S., 16 Abb. (1932). DM 9,- / geb. DM 10,- (Vergriffen).

Bd. 28: **Der Magnesit und seine Verarbeitung.** Von Dipl.-Ing. R. Banco - Essen. VIII, 64 S., 26 Abb. (1932). DM 5,- / geb DM 5,80 (Vergriffen).

Bd. 29: **Die industrielle Herstellung von Wasserstoff.** Von Dr. H. Pincass - Berlin. VIII, 82 S., 18 Abb. (1933). DM 6,50 / geb. DM 7,30 (Vergriffen).

Bd. 30: **Aromastoffe.** Von A. Wagner - Hannover. XV, 322 S., 5 Abb. (1933). DM 20,- / geb. DM 21,50 (Vergriffen).

Bd. 31: **Wachse, wachsähnliche Stoffe und technische Wachsgemenge.** Von E. J. Fischer †. XI, 192 S., 6 Abb. (1934). DM 13,- / geb. DM 14,- (Vergriffen).

Bd. 32: **Steinkohlenteer.** Von Dr.-Ing. F. Rosendahl - Essen. X, 194 S., 70 Abb. (1934). DM 13,- / geb. DM 14,- (Vergriffen).

Bd. 33: **Das Wasser in der Industrie und im Haushalt.** Von J. Leick - Düsseldorf. 4. Aufl. VIII, 154 S., 32 Abb. (1949). DM 8,—

Bd. 34: **Adsorptionstechnik.** Von Dr.-Ing. Fr. Kainer (Krczil) - Reicholzheim. X, 132 S., 43 Abb. (1935). DM 8,50 / geb. DM 9,50 (Vergriffen).

Bd. 35: **Die Bierhefe als Heil-, Nähr- und Futtermittel.** Von Dr. J. Schülein - New York. 2. Aufl. VIII, 262 S., 22 Abb. (1938). DM 11,- / geb. DM 12,- (Vergriffen).

Bd. 36: **Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie.** Von E. J. Fischer †. XII, 156 S., 40 Abb. (1936). DM 9,- / geb. DM 10,- (Vergriffen).

Bd. 37: **Titanweiß.** Von Dr.-Ing. K. Heise - Leverkusen. VIII, 96 S., 13 Abb. (1936). DM 6,- / geb. DM 7,-.

Bd. 38: **Schwefel.** Von Dr. E. Thieler - Clausthal. VIII, 132 S., 24 Abb. und 6 Kartenskizzen (1936). DM 8,- / geb. DM 9,-.

Bd. 39: **Erzeugung von Eisen und Stahl.** Von Prof. Dr. R. Durrer - Zürich. VIII, 159 S., 78 Abb. (1936). DM 10,- / geb. DM 11,- (Vergriffen).

Bd. 40: **Nachweis und Bestimmung von Lösungsmitteldämpfen.** Von Dr.-Ing. L. Piatti - Berlin. VIII, 88 S., 22 Abb. (1937). DM 6,50 / geb. DM 7,50.

Bd. 41: **Motortreibmittel.** Von Dr.-Ing. C. Walther - Hamburg. VIII, 108 S., 19 Abb. (1937). DM 6,- / geb. DM 7,-.

Bd. 42: **Elektrolytische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen.** Von Dr. A. Jenny †. XII, 224 S., 107 Abb. (1938). DM 14,- / geb. DM 15,- (Vergriffen).

Bd. 43: **Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie.** Von E. J. Fischer †. XII, 256 S., 22 Abb. (1939). DM 14,- / geb. DM 15,- (Vergriffen).

Bd. 44: **Bewertung chemisch gefällter Kreiden.** Von Prof. Dr. A. Merz †. VIII, 49 S., 6 Taf. u. 33 z. T. farb. Abb. (1939). DM 5,- / geb. DM 6,-.

Bd. 45: **Fortschritte in der Zuckerindustrie (Rübe und Rohr).** Von Fr. Bruckner und Dr. W. Dörfeldt - Berlin. VIII, 156 S., 33 Abb. (1939). DM 11,-/geb. DM 12,- (Vergriffen).

Bd. 46: **Chemischer Bautenschutz.** Von Dr. A. W. Rick - Bad Godesberg. 2. Aufl. VIII, 131 S., 7 Abb. (1943). DM 5,50 / geb. DM 7,-.

Bd. 47: **Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen.** Von Dr. Reinh. Lüde - Mannheim. 2. Aufl. XII, 235 S., 62 Abb. (1948). DM 14,- / geb. DM 15,-.

Bd. 48: **Entfärbungs- und Klärmittel.** Von Dr. W. R. Aehnelt - Frankfurt/M. XII, 250 S., 39 Abb. (1943). DM 13,- / geb. DM 14,-.

Bd. 49: **Adsorption von Gasen und Dämpfen.** Von Dr. K. Bratzler - Frankfurt/M. VIII, 218 S., 97 Abb. (1944). DM 13,- / geb DM 14,-.

Bd. 50: **Die Geschmackstoffe der menschlichen Nahrung.** Von Prof. Dr. A. Beythien †. XII, 152 S. (1949). Karton. DM 8,-.

Bd. 51: **Kunstseide und Stapelfaser.** Von Dr. A. Zart - Wuppertal. VIII, 177 S., 35 Abb. (1950). DM 17,50 / geb. DM 19,50.

Bd. 52: **Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik.** Von Prof. Dr. G. Schieman - Istanbul / Hannover. XII, 221 S., 8 Abb. (1950). DM 24,-, geb. DM 26,-.

Bd. 53: **Stärke, Stärkesirup und Stärkezucker.** Von Dr. W. R. Aehnelt - Frankfurt/M., 306 S., 66 Abb., (1951), DM 15,-, geb. DM 17,-.

Bd. 54: **Chemische Konservierung von Lebensmitteln.** Von Prof. Dr. Paul Hirsch. Etwa 250 S., 5 Abb. (in Vorbereitung).

---

**VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, DARMSTADT**